



Universidade de Aveiro Departamento de Química
Ano 2012

**César Augusto do Carmo
Albuquerque**

**ANÁLISE E PREVISÃO DE PARÂMETROS
PROCESSUAIS NA PRIO BIOCOMBUSTÍVEIS**



**César Augusto do Carmo
Albuquerque**

**ANÁLISE E PREVISÃO DE PARÂMETROS
PROCESSUAIS NA PRIO BIOCOMBUSTÍVEIS**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Mestre Anabela Antunes, Diretora de Produção da Prio Biocombustíveis, SA e do Doutor Francisco Avelino da Silva Freitas, Professor auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho aos meus pais e à memória da minha avó

O júri

Presidente

Prof. Doutor Dmitry Victorovitch Evtyugin
Professor associado c/ agregado do Departamento de Química

Mestre Anabela Antunes
Diretora de Produção da Prio Biocombustíveis, SA

Prof. Doutor Francisco Avelino da Silva Freitas
Professor auxiliar do Departamento de Química

Doutor Andrey Valerievitch Romanenko
CEO/CTO da Ciengis

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço aos meus pais pela oportunidade que tive de tirar um curso superior. Agradeço também à minha querida namorada por todo o apoio, conselhos e incentivo.

Aos meus orientadores, Prof. Doutor Francisco Avelino da Silva Freitas e Eng^a Anabela Antunes, pela paciência e pelos ensinamentos concedidos no decorrer desta tese.

À Eng.^a Lúdia Pascoal pelo constante cuidado e apoio concedido durante a parte experimental deste trabalho.

À Prio Biocombustíveis pela oportunidade e por disponibilizar as suas instalações para a realização desta tese e a toda a sua equipa, pela simpatia e disponibilidade.

Ao Prof. Carlos Manuel e a todas as pessoas do seu grupo pelo parecer e ajuda que me proporcionaram ao longo deste trabalho.

Não poderia de deixar o meu mais sincero agradecimento a todos os meus amigos, que fizeram este caminho mais fácil, marcado por excelentes momentos.

Palavras-chave

Biodiesel; Óleos Vegetais; Neutralização; Transesterificação; Regressão Linear Múltipla (RLM), Análise aos Componentes Principais (PCA); Simulação de processos

Resumo

Na indústria, a análise e previsão de parâmetros processuais é uma prática corrente e de extrema importância para o bom funcionamento do processo e na monitorização da qualidade do produto final. No processo de preparação de óleo de Prio Biocombustíveis, criou-se um histórico do processo a partir de dados processuais, que foi alvo de detalhada análise. Recorrendo a regressões lineares múltiplas (RLM), conseguiu-se prever satisfatoriamente o consumo de um grupo de matérias-primas e a produção de vários produtos, importantes no ato de compra do óleo. Realizou-se, também, uma análise aos componentes principais (PCA) do processo, verificando que 86,3% da sua variabilidade podia ser explicada com três componentes principais e estudou-se a correlação entre as variáveis. No processo de transesterificação, procedeu-se à caracterização de algumas correntes de processo e monitorizou-se uma redução de 9,92% de metanol, salvaguardando a qualidade e as especificações do biodiesel final. A redução de metanol foi limitada pelo teor de diglicerídeos no produto final, tendo ficado próximo do valor máximo exigido pela norma EN 14214:2003. No estudo deste processo, recorreu-se ao simulador de processos químicos Aspen PlusTM, realizando estudos de sensibilidade do processo à alimentação de metanol. O modelo computadorizado desenhado, consegue prever o teor de diglicerídeos no produto final e a constituição da corrente de glicerina originária do mesmo processo, mas subestima o teor de monoglicerídeos.

Keywords

Biodiesel; Vegetable oils; Neutralization; Transesterification; Multiple Linear Regression (MLR); Principal Components Analysis (PCA); Process simulation

Abstract

In an industrial perspective, the analysis and prediction of process parameters is a common practice and extremely important for the proper running of the process and for the monitoring of the final product quality. In the oil preparation procedure of Prio Biocombustíveis was created an historical database of the process with process variables, which was subjected to detailed analysis. Using multiple linear regressions (MLR) we were able to predict satisfactorily the consumption of certain raw materials and the production of some products, important in the act of purchasing oil. Furthermore, it was performed a principal components analysis (PCA) of the process, noting that 86.3% of its variability could be explained by three principal components. In the transesterification process was carried out the characterization of certain process streams and was monitored a reduction of 9,92% methanol, safeguarding the quality and specifications of final biodiesel. The reduction of methanol was limited by the content of diglycerides in the final product, remaining near the maximum value required by standard EN 14214:2003. In the study of this process, we used the chemical process simulator Aspen PlusTM, performing process sensitivity studies changing the methanol feed stream. The computer model can provide the content of diglycerides in the final product and the constitution of the glycerol stream coming from the same process but underestimates the amount of monoglycerides.

Índice

Índice	i
Nomenclatura.....	iii
Lista de Tabelas	iv
Lista de Figuras	v
1. Introdução.....	1
2. Biodiesel e sua Produção.....	3
2.1. Constituição de Óleos Vegetais	4
3. Processo de Produção de Biodiesel da Prio Biocombustíveis.....	6
3.1. Preparação do Óleo Bruto	7
3.2. Processo de Transesterificação	9
3.2.1. Transesterificação de Óleos Vegetais	10
4. Análise e Previsão de Parâmetros Processuais na Prio Biocombustíveis	15
4.1. Levantamento de Dados Relativos à Preparação do Óleo Bruto.....	15
4.2. Desenvolvimento de Metodologias para a Previsão do Consumo Matérias-primas e da Produção de Produtos	17
4.3. Estudo do Processo de Preparação do Óleo Recorrendo a Análise de Componentes Principais	27
5. Elaboração do Modelo Computorizado do Processo de Transesterificação	30
5.1. Caracterização das Correntes do Processo de Transesterificação	32
5.2. Otimização do Consumo de Metanol	35
5.3. Estudo e Melhoramento do Modelo Computorizado do Processo de Transesterificação	39
6. Conclusões e Trabalho Futuro.....	47

7. Bibliografia.....	1
Apêndice A - Histórico Relativo à Preparação do Óleo Bruto	AErro! Marcador não definido.
Apêndice B - Metodologias para a Análise do Processos .	AErro! Marcador não definido.
B.1. Regressão Linear Múltipla.....	AErro! Marcador não definido.
B.2. Análise aos Componentes Principais	AErro! Marcador não definido.
Apêndice C – Análise PCA e PCR Usando as Ferramentas Estatísticas do MATLAB	AErro! Marcador não definido.
Apêndice D – Regressão dos Principais Componentes do Processo	AErro! Marcador não definido.
Apêndice E - Técnicas de Análise	AErro! Marcador não definido.
Apêndice F – Resultados Analíticos Obtidos no Estudo da Redução de Metanol	AErro! Marcador não definido.

Nomenclatura

Acrónimos

Alc	Metanol
BD	Biodiesel
DG	Diglicérido
FFA	Ácido gordo livre (<i>free fatty acid</i>)
FP	Fator de Perda
G	Glicerol
M	Metilester
MG	Monoglicérido
P9	Processo número 9
PC	Componente Principal
PCA	Análise aos Componentes Principais
PRESS	<i>Prediction Error Sum of Squares</i>
TG	Triglicérido
UNIFAC	<i>Universal Function activity Coefficient Model</i>

Símbolos

%w	Percentagem Mássica
A	Caudal de Ácido
AL	Caudal Água de Lavagem
Fi	Teor de FFA à Entrada do Processo
OC	Caudal de Óleo Cru
ON	Caudal de Óleo Neutro
Pi	Teor de Fósforo à Entrada do Processo
rpm	Rotações por minuto
R^2	Coefficiente de correlação
S	Caudal de Soda
Sa	Caudal de sabões
Sc	Teor de Sabões à saída da centrífuga
SS_R	<i>Residual Sum of Squares</i>
SS_T	<i>Total Sum of Squares</i>

Letras Gregas

β_i	Coefficiente de Regressão Parcial
λ_i	Valor Próprio

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Composição típica de ácidos gordos [11].....	5
Tabela 2 - Condições operatórias dos estudos em causa	12
Tabela 3 - Dados cinéticos da reação de transesterificação.....	13
Tabela 4 - Análise à regressão linear obtida para o consumo de soda cáustica	19
Tabela 5 - Análise à regressão linear obtida para o consumo de água de diluição	20
Tabela 6 - Análise à regressão linear obtida para a produção de sabões.....	23
Tabela 7 – Análise à regressão linear obtida para a produção de óleo neutro.....	25
Tabela 8 - Características dos Principais Componentes da preparação do óleo.....	27
Tabela 9 – Parâmetros cinéticos utilizados no modelo computadorizado.....	31
Tabela 10 - Caracterização das correntes do processo utilizada na validação do modelo computadorizado	34
Tabela 11 – Comparação entre as massas moleculares adotadas no simulador e no estudo de Leevijit.....	41
Tabela 12 - Comparação entre os resultados experimentais e os estimados pelo modelo ajustado.....	43
Tabela 13 - Coeficientes obtidos pela PCR.....	Erro! Marcador não definido.
Tabela 14 - Coeficientes de correlação obtidos pela PCR para os parâmetros em estudo	Erro! Marcador não definido.
Tabela 15 – Resultados da Caracterização das correntes Processuais 1	Erro! Marcador não definido.
Tabela 16 - Resultados da Caracterização das correntes Processuais 2	Erro! Marcador não definido.
Tabela 17 - Resultados da Caracterização das correntes Processuais 3	Erro! Marcador não definido.

Lista de Figuras

Figura 1 – Esquema do processo produtivo da Prio Biocombustíveis. Unidades avaliadas: Preparação de Óleo Bruto (Secção 3.1); Processo de transesterificação (Secção 3.2.).....	6
Figura 2 - Esquema do Processo de preparação de óleo bruto da Prio Biocombustíveis.....	7
Figura 3 - Representação do processo de transesterificação.	9
Figura 4 - Esquema reacional da transesterificação alcalina	11
Figura 5 - Localização das zonas do processo onde se efetuou o levantamento das variáveis	16
Figura 6 - Consumo de Soda Cáustica na Preparação de Óleo Bruto que garante um máximo de 0,1% de FFA à saída.....	18
Figura 7 – Consumo de soda cáustica - Representação dos pontos previstos e dos pontos reais.....	19
Figura 8 - Consumo de água de diluição na preparação de óleo que garante um máximo de 0,1% de FFA à saída.....	20
Figura 9 - Água de diluição – Representação dos pontos previstos e dos pontos reais.....	21
Figura 10 - Produção de Sabões como função do FFA à entrada e o caudal de óleo bruto	22
Figura 11 - Produção de Sabões – Representação dos pontos previstos e dos pontos reais	23
Figura 12 - Produção de Óleo neutro em função do óleo à entrada e seu teor de FFA.....	24
Figura 13 - Produção de óleo neutro - Representação dos pontos previstos e dos pontos reais.....	26
Figura 14 – <i>Biplot</i> da análise PCA ao processo de preparação do óleo bruto obtido.....	28
Figura 15 - Fluxograma do processo implementado no Aspen Plus TM	31
Figura 16 – Pontos de amostragem das análises realizadas.....	33
Figura 17 - Estudo da sensibilidade do processo a perturbações nas correntes de metanol	35
Figura 18 - Composição do biodiesel final ao longo da redução no metanol total	36
Figura 19 - Composição da corrente de glicerina 4 ao longo da redução de metanol.....	37

Figura 20 - Composição da corrente de glicerina 3 ao longo da redução de metanol.....	38
Figura 21 - Composição da corrente de biodiesel numero 1 ao longo da redução de metanol	38
Figura 22 - Composição da corrente de biodiesel 2 ao longo da redução de metanol	39
Figura 23 – Comparação entre resultados simulados e os resultados do estudo de Leevijit [25] (Fame, Glicerol e triglicerídeos)	40
Figura 24 - Comparação entre resultados simulados e os resultados do estudo de Leevijit [25] (diglicerídeos e monoglicerídeos).....	40
Figura 25 - Modelo computurizado do processo depois de ajustado	42
Figura 26 - Redução de metanol - resultados experimentais e simulados na corrente BIO4	44
Figura 27 - Redução de metanol - resultados experimentais e simulados na corrente GLICERI1	44
Figura 28 – Estudo do impacto dos reatores pistão hipotéticos	45
Figura 29 – FFA no óleo neutro - Representação dos pontos previstos e dos pontos reais	Erro! Marcador não definido.
Figura 30 - Água no óleo neutro - Representação dos pontos previstos e dos pontos reais	Erro! Marcador não definido.
Figura 31 – Fator de perda - Representação dos pontos previstos e dos pontos reais....	Erro! Marcador não definido.

1. Introdução

A necessidade de energia tem aumentado de uma forma contínua ao longo do tempo, acompanhando o crescimento e a modernização da população mundial. Atualmente os combustíveis provêm essencialmente dos recursos convencionais e não renováveis como o petróleo, carvão e gás natural, existindo dúvidas quanto à durabilidade destas fontes. A sua escassez e o seu crescente preço no mercado são temas fundamentais para a sociedade, despertando o interesse público por energias alternativas como o biodiesel e a sua sustentabilidade.

O presente documento trata-se de uma dissertação realizada em ambiente empresarial, no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química. O trabalho decorreu durante oito meses nas instalações da empresa Prio Biocombustíveis SA, localizada no Terminal de Graneis Líquidos no Porto de Aveiro, situado na Gafanha da Nazaré e que se dedica à área de produção de biodiesel.

O objetivo principal deste trabalho é o estudo e análise do processo de produção de biodiesel da Prio Biocombustíveis, definindo-se os seguintes objetivos detalhados:

- a) Efetuar o levantamento do histórico do processo de preparação do óleo de forma a angariar informação sobre o processo;
- b) Desenvolver correlações baseadas no histórico processual da unidade para a previsão do consumo de soda cáustica, respetiva água de diluição, produção de sabões e de óleo neutro;
- c) Analisar e otimizar o consumo de metanol no processo de produção de biodiesel, com vista à redução de custos;
- d) Proceder à caracterização de correntes do processo de transesterificação e desenvolver um modelo computadorizado, procurando estimar a composição e o caudal das mesmas correntes processuais;

O estágio consistiu em estudar o processo de produção industrial de biodiesel da Prio Biocombustíveis e compreender também, os sistemas de controlo dos processos principais. Utilizando dados de produção, diferentes parâmetros de controlo e análises efetuadas,

desenvolveu-se um conjunto de ferramentas que permite à empresa conhecer e controlar melhor o seu processo.

Na presente tese, são organizados os tópicos principais na seguinte ordem: No capítulo 2 desenvolve-se o tema do biodiesel como biocombustível e indica-se as principais origens deste produto. No capítulo 3, apresenta-se o processo de produção de biodiesel da Prio Biocombustíveis, focalizando essencialmente o processo de preparação do óleo e o processo de transesterificação. O capítulo 4 aborda a análise do processo de preparação do óleo bruto, desenvolvendo metodologias para a previsão de vários parâmetros processuais. No capítulo 5 apresenta-se um modelo computadorizado do processo de transesterificação com vista à análise do mesmo. Neste capítulo apresenta-se ainda, a otimização no consumo de metanol efetuada e analisa-se o seu impacto. Finalmente, no capítulo 6 são apresentadas as principais conclusões do trabalho e um conjunto de sugestões para o melhoramento do mesmo. Neste último capítulo, são também indicadas reflexões para novos estudos complementares, que reforçariam a análise do processo desta empresa.

2. Biodiesel e sua Produção

O termo biodiesel tem sido usado para designar combustíveis semelhantes ao gasóleo produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais sendo, portanto, usado como um substituto direto do mesmo, nos motores comerciais de combustão a diesel [1]. Este combustível é normalmente constituído por ésteres obtidos por transesterificação de ácidos gordos. A exigência de um combustível renovável e menos poluente, por oposição do diesel atual de origem fóssil, tem despertado o interesse da utilização de óleos vegetais como fonte de energia [1, 2].

Este biocombustível, pode ser usado diretamente nos motores a diesel sem qualquer tipo de alteração especial e, para além disso, pode ser armazenado e transportado como o diesel convencional [2]. Visto que o biodiesel contém átomos de oxigénio nas suas cadeias moleculares, tem um maior poder lubrificante que o diesel, aumentando o tempo de vida dos motores. Este facto, leva a que algumas refinarias, para além da obrigatoriedade legal, misturem este combustível com gasóleos de baixo índice de enxofre, para compensar o baixo poder lubrificante destes [3].

O biodiesel para além de ser renovável, apresenta uma combustão mais limpa ao emitir menos dióxido de enxofre (SO_2), monóxido de carbono (CO) e partículas, em comparação com o diesel petrolífero. A redução significativa de SO_2 deve-se à baixa quantidade de enxofre presente nos óleos e no biodiesel. A baixa emissão de outros componentes pode ser explicada pelo facto de o biodiesel ter um número de cetano superior, portanto, uma combustão mais eficiente [4].

Atualmente, os transportes são quase na totalidade dependentes de fontes não renováveis como o petróleo. No entanto, uma verdadeira alternativa ao gasóleo deve ser de fácil acesso, barata e ambientalmente correta. Assim sendo, a utilização do biodiesel exige um equilíbrio entre questões económicas, ambientais e agrárias [2].

Com o intuito de se aumentar o uso do biodiesel é necessário encontrar meios para o tornar mais lucrativo. Devido ao elevado custo dos óleos vegetais virgens, tem-se procurado alternativas mais económicas como os óleos usados ou gorduras animais, mas

este cenário leva a algumas complicações técnicas [3]. As quantidades elevadas de ácidos gordos livres e água presentes nos óleos mais baratos levam à produção de sabões em meios alcalinos. Por este motivo, são necessários passos adicionais para a sua remoção e, muitas vezes, opta-se pela transesterificação em meio ácido que se mostra menos eficiente. Geralmente, opta-se pela catálise básica com metanol conseguindo-se boas conversões de óleo nos respetivos metil ésteres, evitando a presença de água e de ácidos gordos livres [3].

A catálise heterogénea é uma das vias para a produção de biodiesel, utilizando catalisadores sólidos na transesterificação de óleo. Esta técnica pretende reduzir problemas de separação de produtos e evitar a corrosão da instalação apresentando, no entanto, rendimentos inferiores à catálise homogénea convencional [3, 5].

O biodiesel é muitas vezes distinguido conforme a origem da biomassa que utiliza. O biodiesel de primeira geração provoca bastante polémica devido ao facto da sua matéria-prima também ter fins alimentares. Esta circunstância levanta questões sobre um potencial impacto negativo no preço dos produtos alimentares [6, 7]. Os biocombustíveis de segunda geração derivam de fontes não alimentares como materiais lenhocelulósicos e apresentam-se como tendo um menor impacto ambiental e económico [6, 7]. Ainda dentro desta questão, podemos definir o biodiesel de terceira geração. Este último utiliza como matéria-prima algas, não competindo com o preço dos produtos alimentares, revelando rendimentos muito elevados e um menor impacto ambiental [6].

2.1. Constituição de Óleos Vegetais

Os óleos vegetais, como os óleos de milho, colza, soja e palma, são constituídos principalmente por triglicéridos compostos por três ácidos gordos ligados por ligações éster a uma molécula de glicerol comum. Os ácidos gordos são ácidos carboxílicos com cadeias de hidrocarbonetos de tamanho variado (C_4 a C_{36}), universalmente usados pelos organismos como reserva de energia [8].

Existem centenas de triglicéridos com ácidos gordos diferentes, mas apenas alguns se encontram em quantidades significativas. A sua distribuição varia consoante a matéria-prima e a sua origem geográfica mas, na sua grande maioria, os óleos vegetais são

constituídos por triglicéridos com três cadeias de 18 carbonos como a Trioleína, como se pode verificar na Tabela 1. Por degradação natural, estes compostos dão origem aos seus correspondentes ácidos gordos livres como o ácido oleico, muitas vezes designados por FFA (*free fatty acid*) [9]. Apesar do óleo conter teores de FFA baixos, é extremamente importante a sua remoção quando se pretende produzir biodiesel. Sendo muitas vezes alcalino o meio de reação, os ácidos gordos livres facilmente se convertem em sabões prejudicando significativamente as subseqüentes unidades de separação e aumentando o consumo de catalisador no processo [10].

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO TÍPICA DE ÁCIDOS GORDOS [11]

Fonte do Óleo	Composição Típica de Ácidos Gordos (% w)				
	16:0*	18:0*	18:1*	18:2*	18:3*
Palma	44	4	39	11	< 1%
Soja	11	4	22	53	8
Girassol	6	5	20	60	< 1%
Colza	4	2	56	26	10
Milho	13	3	31	52	1

*Notação simplificada para ácidos gordos (número de carbonos : número de ligações duplas)

Compostos minoritários como os fosfolípidos, esteróis, álcoois terpenos, pigmentos, traços de metais e produtos de oxidação constituem apenas 5% dos óleos. Estes são muitas vezes responsáveis pela formação de partículas micelares, como as ceras, e vários tipos de precipitados [8].

3. Processo de Produção de Biodiesel da Prio Biocombustíveis

A Prio Biocombustíveis produz biodiesel de primeira geração, a partir da transesterificação alcalina de óleos vegetais, segundo o processo Lurgi [12]. Na Figura 1, podemos ver de forma muito esquematizada o processo produtivo da empresa composto essencialmente por seis subunidades. O sistema baseia-se na produção e purificação de biodiesel e glicerina, recuperando o máximo de metanol possível e reaproveitando a água de lavagem num designado ciclo fechado de água. O presente trabalho foca-se particularmente no processo de preparação do óleo e no processo de transesterificação que encontram desenvolvidos nas secções 3.1 e 3.2 desta dissertação.

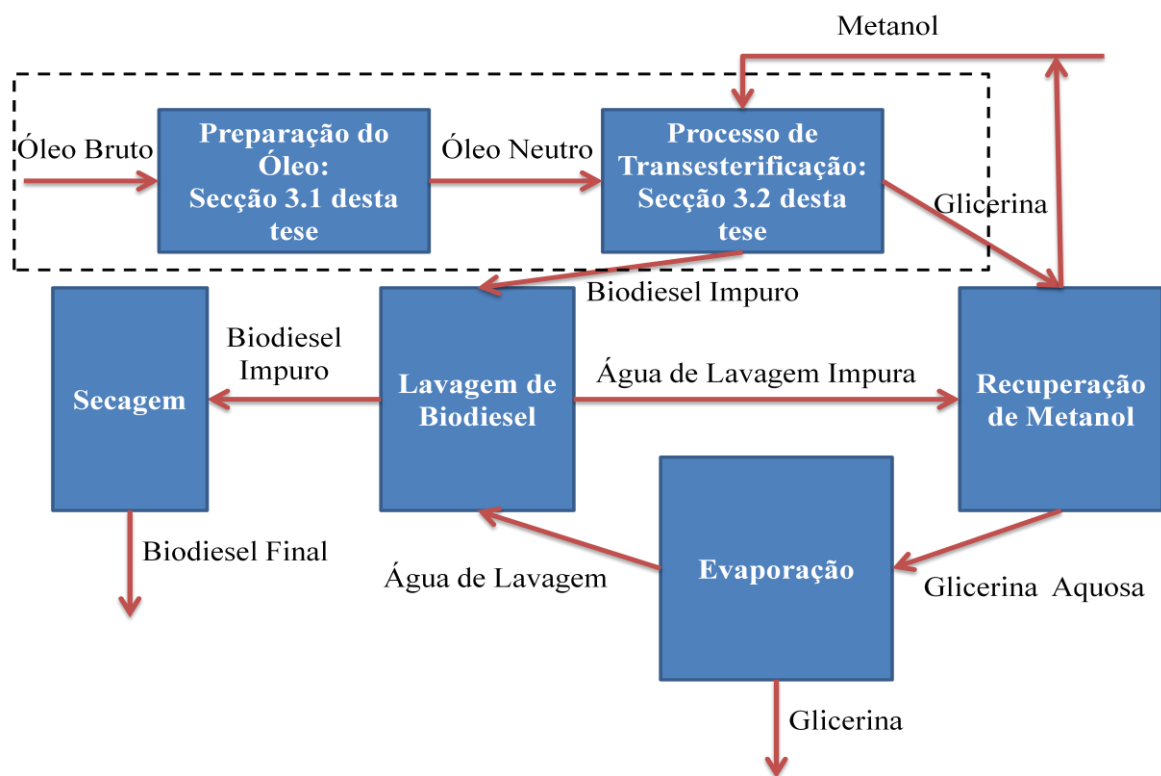


FIGURA 1 – ESQUEMA DO PROCESSO PRODUTIVO DA PRIO BIOCOMBUSTÍVEIS. UNIDADES AVALIADAS: PREPARAÇÃO DE ÓLEO BRUTO (SECÇÃO 3.1); PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO (SECÇÃO 3.2.)

3.1. Preparação do Óleo Bruto

Ao processo de preparação do óleo bruto, representado como “Preparação do Óleo” no primeiro passo do esquema apresentado na Figura 1, dá-se o nome de neutralização/desgomagem. A partir desta, obtêm-se óleo neutro, assim designado por conter um baixo teor de FFA. Os óleos vegetais que vão servir de matéria-prima na produção de biodiesel, têm de ser tratados de modo a eliminar algumas impurezas que prejudicam todo o processo de produção e refinação a jusante.

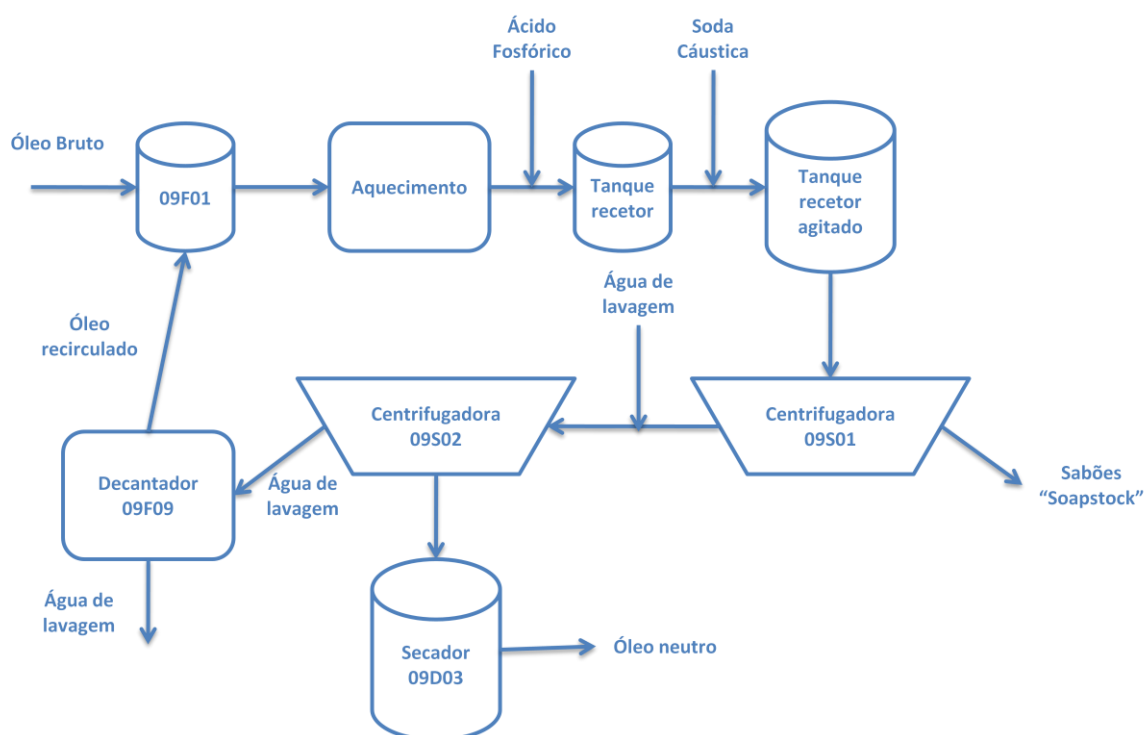


FIGURA 2 - ESQUEMA DO PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE ÓLEO BRUTO DA PRIO BIOCOMBUSTÍVEIS

A Figura 2 esquematiza este processo onde o óleo recebido é designado por bruto, por conter impurezas como os ácidos gordos livres, cetonas, glicolípidos, fitoesteróis, fosfolípidos, proteínas, pigmentos, resinas e hidrocarbonetos diversos. Este processo começa por aquecer o óleo até aos 90°C, seguido de tratamento com ácido fosfórico para precipitar impurezas como os fosfatídeos e traços de metais, diminuindo a quantidade de álcali necessária no passo de neutralização [13]. Existem essencialmente dois tipos de fosfolípidos, os hidratáveis e os não hidratáveis sendo os primeiros facilmente lavados com

água e os segundos, os que requerem mais atenção, necessitam do aumento da temperatura e da adição de ácido para a sua remoção. Um exemplo destes compostos não hidratáveis são, os ácidos fosfatídicos que podem estar na sua forma não dissociada ou em forma de sais com catiões bivalentes [14]. Assim sendo, os ácidos fosfatídicos são solúveis no óleo e dificilmente são removidos com a simples adição de água. O teor de fósforo total presente no óleo é geralmente analisado semanalmente, assumindo-se constante ao longo desse período de tempo. A quantidade de ácido adicionado é determinada em excesso a partir do historial de operações do processo, minimizando as naturais variações da constituição do óleo. O óleo já misturado com ácido é tratado com água e soda cáustica para neutralizar (saponificar) os FFA no óleo, assim como remover as gomas e outras impurezas não removidas pelo ácido [15].

Sendo a solução alcalina e o óleo insolúveis, a neutralização ocorre na sua interfase sendo necessário a dispersão de fases por agitação do meio no segundo tanque recetor. A concentração de soda adicionada é determinada com excesso consoante o teor de ácidos gordos livres presentes no óleo bruto previamente analisado. Quanto maior o teor de FFA inicial, maior a quantidade de soda cáustica necessária para a neutralização do óleo. Essa solução de soda cáustica é preparada pelo sistema de controlo do processo de acordo com o resultado das análises efetuadas, geralmente de 4 em 4 horas. É necessário ter em conta que no doseamento da solução de NaOH, esta para além de neutralizar, também ataca o óleo por saponificação, diminuindo o rendimento do processo [15, 16].

No final deste tratamento, como se pode ver na Figura 2, o óleo neutro é centrifugado para separar as borras e os sabões, seguindo-se uma lavagem com 10% de água aquecida antes da nova separação por centrifugação para remover a água da lavagem e impurezas. As centrifugadoras e os caudais que as alimentam devem ser controlados cuidadosamente, pois afetam seriamente o rendimento do processo. Posteriormente, o óleo neutro segue para um secador ligado a uma unidade de vácuo, a fim de remover grande parte da água que sai juntamente com o óleo da segunda centrifugadora.

Esta operação provoca, também, uma diminuição do teor de fósforo total do óleo. A norma EN 14214:2008 para a especificação final do biodiesel define um valor máximo de 4 ppm de fósforo no produto final [17]. Isto deve-se ao facto de este envenenar o conversor

catalítico do veículo, reduzindo a sua capacidade de tratar o escape automóvel. O fósforo também pode provocar depósitos nos cilindros, válvulas e injetores do motor [18].

3.2. Processo de Transesterificação

A Prio Biocombustíveis utiliza o processo de transesterificação alcalina, utilizando como catalisador o metóxido de sódio e como reagentes o metanol e o óleo vegetal previamente neutralizado. A conversão é efetuada em dois reatores agitados, cada um constituído por três câmaras, sendo cada um deles seguido de um decantador para a remoção da fase da glicerina. Com o objetivo de reaproveitar metanol, a corrente de glicerina que sai do segundo decantador é recirculada para o primeiro reator. O metanol é adicionado em excesso para favorecer o sentido direto da reação. Este processo encontra-se esquematizado na Figura 3.

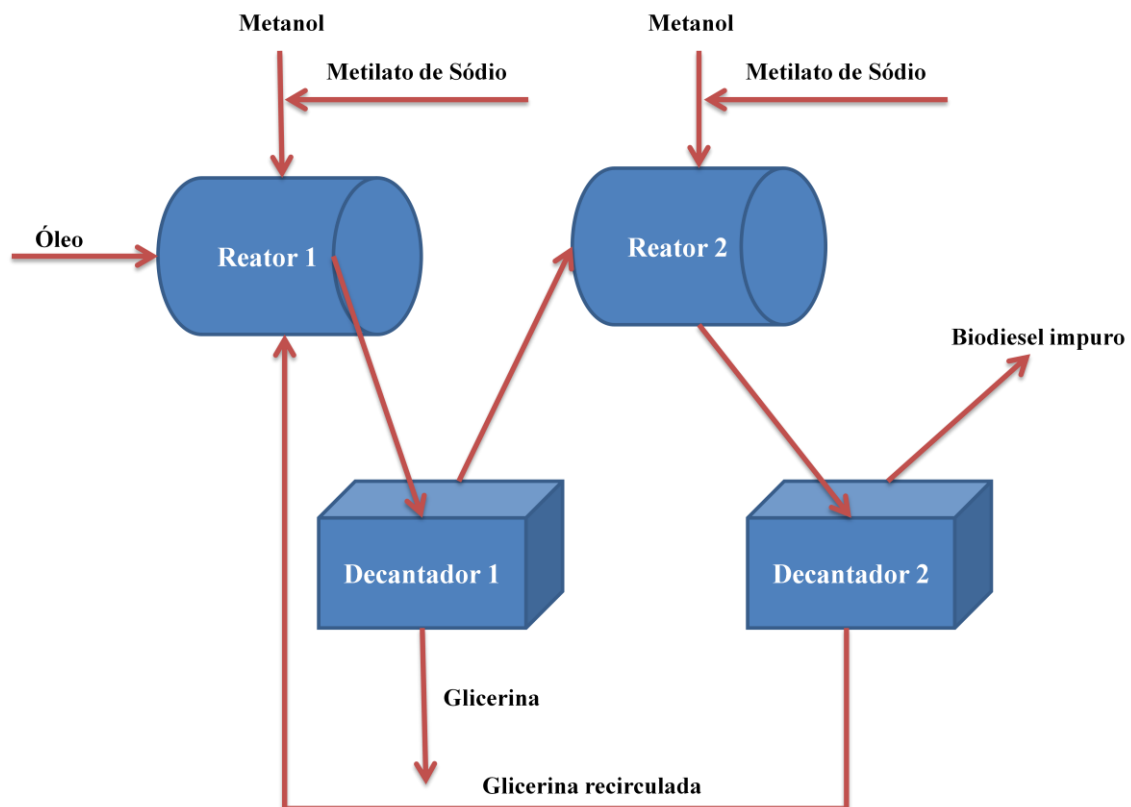


FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.

A empresa processa vários tipos e misturas de óleos vegetais ao longo do ano. No inverno, utiliza geralmente óleo de colza e soja individualmente ou misturas destes dois em proporções variáveis. Nos meses mais quentes, incorpora no seu processo óleo de palma, podendo ser, também, misturado com os óleos referidos anteriormente. A escolha da matéria-prima ao longo do ano, deve-se a fatores de mercado e ao facto de o óleo de palma cristalizar à temperatura ambiente no inverno [19, 20].

3.2.1. Transesterificação de Óleos Vegetais

A transesterificação consiste numa reação química entre um éster e um álcool, catalisada por um ácido ou uma base, do qual resulta um novo éster e um novo álcool. No caso dos óleos vegetais, cada uma das três ligações éster do triglicerídeo pode sofrer um ataque de um álcool. Este pode ser catalisado por um ácido ou uma base, formando três novos ésteres e o glicerol que contem três grupos hidroxilo [2]. O grande contributo desta reação é o facto de provocar uma diminuição da viscosidade do óleo, sendo um dos métodos mais económicos de transformar as suas estruturas grandes e ramificadas em cadeias mais pequenas e semelhantes ao diesel convencional [2, 21].

A nível industrial, a transesterificação é normalmente catalisada por bases como o NaOH, o KOH e seus correspondentes alcóxidos, nomeadamente o metilato ou etilato de sódio. Isto acontece devido à fácil implementação do processo e às baixas condições processuais como pressão e temperatura, obtendo-se conversões elevadas e na ordem dos 98% [22].

A catálise ácida é, no entanto, mais utilizada no processamento de óleos usados, devido à elevada quantidade de ácidos gordos livres. Estes provêm da hidrólise dos triglicéridos pela água, proveniente da fritagem dos alimentos ou pela sua oxidação. Os ácidos gordos livres em processos de catálise alcalina formam sabões por saponificação, o que leva a problemas na purificação do biodiesel por dificultar a separação dos produtos [23].

Nos últimos anos, a produção de biodiesel por transesterificação foi estudada, sobretudo, no que diz respeito ao tipo de óleo, de álcool e catalisador usados e respectivas dosagens, bem como a sua cinética. Como esquema reacional, tem-se proposto um conjunto de três reações reversíveis, como se apresenta na Figura 4, e relatado vários valores para as respectivas constantes cinéticas dependendo do óleo e das condições impostas em cada estudo [4, 10, 24-27].

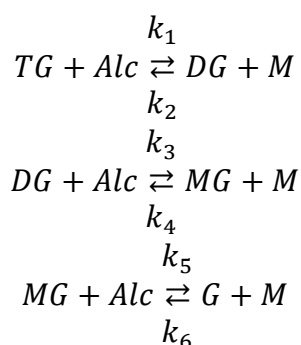


FIGURA 4 - ESQUEMA REACIONAL DA TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA

O estudo da reação de transesterificação tem demonstrado que as reações são de segunda ordem. No entanto, podem ser de uma pseudo primeira ordem no sentido direto para razões molares de álcool e óleo de 30 para 1 onde a concentração de álcool se mantém aproximadamente constante ao longo do tempo. A adição de álcool em excesso é crucial para se atingir elevadas conversões, verificando-se que o uso do dobro do valor estequiométrico introduz bons resultados [28]. A nível cinético, observa-se a existência de uma região controlada pela transferência de massa seguida de uma região controlada pela cinética. Isto sugere que nos primeiros instantes o meio reacional é bifásico, mas à medida que o metil éster se forma, este funciona como solvente mútuo entre o óleo e o álcool [24]. A temperatura é uma variável que influencia bastante a reação, vários estudos têm apontado que a temperatura ideal ronda a do ponto de ebulição do álcool [23]. Esta influência não só as constantes cinéticas e a energia de ativação, mas também promove a solubilidade dos reagentes [24]. Para além da temperatura, a velocidade de agitação é crucial para o processo. Com valores entre as 400 rpm e as 600 rpm as limitações à transferência de massa podem ser anuladas [4].

TABELA 2 - CONDIÇÕES OPERATÓRIAS DOS ESTUDOS EM CAUSA

	Óleo	Catalisador	Agitação (rpm)	Temperatura (°C)	Quantidade de catalisador (w%)	Fração de metanol
Bambase [4]	Girasol	NaOH	400 - 600	25 - 60	0,25 - 1,00	(6:1) - (9:1)
Noureddini [24]	Soja	NaOH	150 - 600	30 - 70	0,2	(6:1)
Leevijit [25]	Palma	NaOH	100	60	1	(6:1)
Berchmans [10]	Jatropha	KOH	900	50	1	(6:1)
Karmee [26]	Pongamia	KOH	-	60	(1 - 2)	(10:1)
Vicente [27]	Colza	KOH	600	25 - 65	0,5 - 1,5	(6:1)

A Tabela 2 mostra a diversidade de estudos existentes para a cinética de transesterificação, indicando as várias condições experimentais dos mesmos. Os vários trabalhos citados recorreram a tipos de óleos diferentes e a condições experimentais nem sempre análogas.

TABELA 3 - DADOS CINÉTICOS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

	Óleo	k_i	k (L/mol.min)	E_a (cal/mol)
Bambase [4]	Girasol	k_1	0,08950	14040
		k_2	0,00940	10739
		k_3	0,34800	16049
		k_4	0,12850	13907
		k_5	0,48840	7173
		k_6	0,03800	10997
Noureddini [24]	Soja	k_1	0,05000	13145
		k_2	0,11000	9932
		k_3	0,21500	19860
		k_4	1,22800	14639
		k_5	0,24200	6421
		k_6	0,00700	9588
Leevijit [25]	Palma	k_1	0,63420	-
		k_2	0,00000	-
		k_3	7,10400	-
		k_4	4,91220	-
		k_5	7,86000	-
		k_6	0,12066	-
Berchmans [10]	Jatropha	k_1	1,73400	-
		k_2	0,00408	-
		k_3	2,54460	-
		k_4	0,00000	-
		k_5	3,70740	-
		k_6	0,00000	-
Karmee [26]	Pongamia	k_1	0,02860	-
		k_2	0,0144	-
		k_3	0,00580	-
		k_4	0,02130	-
		k_5	0,01110	-
		k_6	0,00051	-
Vicente [27]	Colza	k_1	3,10200	25038
		k_2	24,498	16963
		k_3	32,70000	22091
		k_4	59,50200	16887
		k_5	0,49800	2873
		k_6	0,00060	0

A Tabela 3 constitui um levantamento de alguns dos parâmetros cinéticos encontrados em diversos estudos publicados. Os respectivos dados mostram a reatividade de cada óleo para as condições experimentais indicadas na Tabela 2. A transesterificação de óleos vegetais, é bastante influenciada pelo tipo de óleo e o seu teor em FFA, quantidade de catalisador, temperatura de reação, velocidade de agitação e razão molar entre o álcool e o óleo [29].

4. Análise e Previsão de Parâmetros Processuais na Prio Biocombustíveis

4.1. Levantamento de Dados Relativos à Preparação do Óleo Bruto

A análise de dados industriais é extremamente importante e permite conhecer melhor os processos, analisar problemas, construir modelos e supervisionar processos. Um raciocínio empírico permite extrair uma enorme quantidade de informação a partir de dados e informações do próprio processo.

No estágio, realizou-se o levantamento dos caudais médios diários a partir de totalizadores mássicos existentes no processo, onde a diferença entre o valor atual e o valor anterior representa a massa processada nesse período de tempo. Assim sendo, todos os dias à mesma hora foi levantada essa informação. As correntes e os parâmetros analisados estão apresentados na Figura 5 da página 16. Como as correntes 6 e 9 (Figura 5) não possuem caudalímetros, o seu caudal foi determinado de forma indireta. A corrente de sabões 6 foi determinada pela diferença do nível do tanque que a receciona, descontando as descargas efetuadas para camiões cisterna e que são contabilizadas por diferença de peso nos mesmos. O caudal de óleo recirculado 9 é determinado pela diferença entre o caudal 1 e o caudal 2 (Figura 5).

Juntamente com estes dados foram registados diariamente os valores médios de FFA, fósforo, água e sabões. Estes valores foram obtidos a partir da média dos valores fornecidos pelo laboratório da Prio Biocombustíveis que já tem como procedimento habitual a análise destes valores de quatro em quatro horas. No caso do teor de fósforo, a sua determinação é semanal, podendo mesmo ser por períodos de produção. Uma das tarefas incluídas no estágio foi o acompanhamento e realização de algumas destas análises. Os testes referidos são efetuados de acordo com as respetivas normas. O teor de FFA no óleo é determinado segunda a ISO 660:1996 [30], o teor de fósforo segundo a NP

1994:2000 [31], a percentagem de água pela ISO 8534:2008 [32] e o teor de sabões usando a NP 1644:1988 [33].

Na Figura 5, encontram-se ilustrados os pontos onde se fez o levantamento das variáveis referidas. Uma parcela da recolha de dados encontra-se exemplificada em Apêndice A. A informação recolhida no processo de preparação de óleo constitui, já por si, uma boa forma de conhecer o processo e definir indicadores importantes para a monitorização do mesmo. A base de dados compreende um total de 94 pontos diários decorridos entre o dia 10 de novembro de 2011 e o dia 17 de abril, não se tendo registado valores nos dias em que a empresa não laborou e nos dias de arranque ou de *shutdown* do processo.

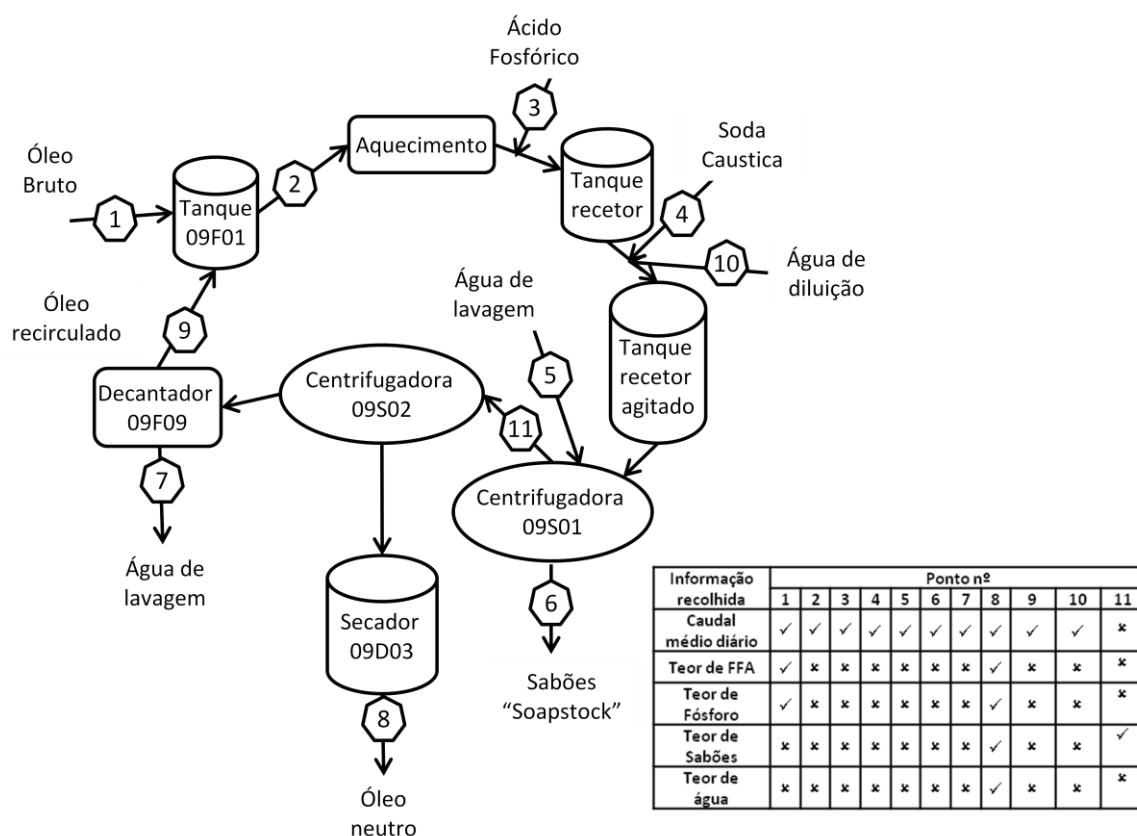


FIGURA 5 - LOCALIZAÇÃO DAS ZONAS DO PROCESSO ONDE SE EFETUOU O LEVANTAMENTO DAS VARIÁVEIS

4.2. Desenvolvimento de Metodologias para a Previsão do Consumo Matérias-primas e da Produção de Produtos

Com o histórico obtido ao longo do estágio, aplicou-se a metodologia de regressão linear múltipla (RLM) para desenvolver equações que permitissem prever o consumo de matérias-primas como se encontra descrito em Apêndice B.

As principais variáveis que afetam o consumo de soda cáustica e a subsequente produção de sabões, são o caudal de óleo bruto e a percentagem de FFA presente no mesmo. No processo de preparação do óleo bruto, o caudal de soda cáustica é determinado pelo caudal de óleo em operação e pelo resultado das análises do teor em FFA no óleo neutro (ponto 8 da Figura 5). Assim sendo, o caudal de hidróxido de sódio registado é aquele que garante que o óleo à saída tenha um máximo de 0,1% de FFA, uma das especificações principais deste processo. Na mesma linha, o caudal de sabões produzidos é relativo à quantidade de matéria saponificada e impurezas removidas, para se cumprir o requisito de FFA indicado.

Na Figura 6, encontra-se a superfície obtida para a relação entre o caudal de soda cáustica, caudal de óleo bruto e teor FFA à entrada do processo.

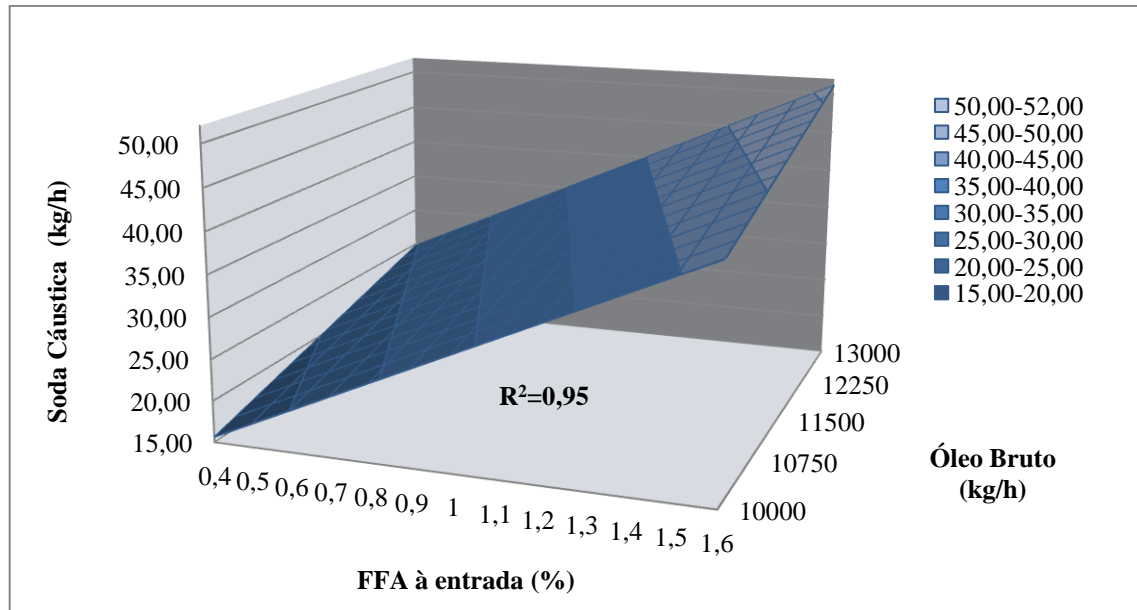


FIGURA 6 - CONSUMO DE SODA CÁUSTICA NA PREPARAÇÃO DE ÓLEO BRUTO QUE GARANTE UM MÁXIMO DE 0,1% DE FFA À SAÍDA

A análise da Figura 6 mostra que as variáveis em causa são bem representadas por um plano, com um coeficiente de correlação de 95%. No mesmo, podemos observar que quanto maior o teor de FFA à entrada e quanto maior o caudal de operação, maior é o consumo de soda cáustica. A equação do plano assinalado é a Equação 1, tendo sido obtida segundo a metodologia descrita em Apêndice B:

$$\text{Soda cáustica} \left(\frac{kg}{h} \right) = -23,594 + 0,00305 * \text{Óleo Bruto} \left(\frac{kg}{h} \right) + 21,956 * \text{FFA} (\%) \quad (\text{Eq.1})$$

Na Tabela 4, pode-se verificar que o aumento da ordem da regressão e a consideração das interações entre as variáveis independentes, não aumenta significativamente a qualidade do ajuste, como se pode observar pela pouca variação do coeficiente de correlação R^2 . A sua análise mostra que o aumento na complexidade do modelo apenas melhora ligeiramente o *prediction error sum of squares* (PRESS) definido na equação B.8 em Apêndice B.

TABELA 4 - ANÁLISE À REGRESSÃO LINEAR OBTIDA PARA O CONSUMO DE SODA CÁUSTICA

	1ª Ordem	2ª Ordem	2ª Ordem + interação x_1x_2
R^2	0,95	0,95	0,95
PRESS	312,78	304,28	296,79

A Figura 7, mostra a representação gráfica dos pontos previstos pela Equação 1 e os pontos reais registados no histórico, indicando que se obtém uma boa estimativa para o consumo de soda cáustica.

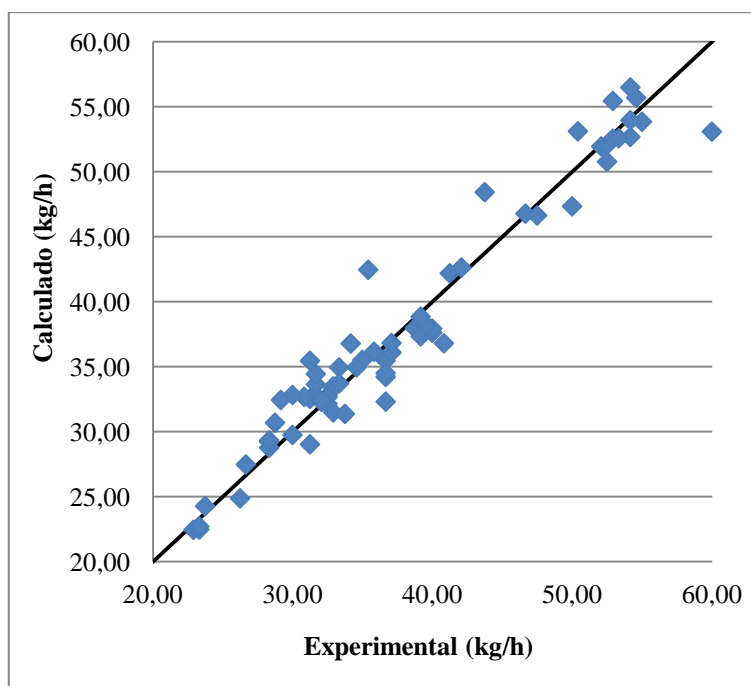


FIGURA 7 – CONSUMO DE SODA CÁUSTICA - REPRESENTAÇÃO DOS PONTOS PREVISTOS E DOS PONTOS REAIS

No controlo da especificação final de FFA no óleo neutro, para além de se manipular o caudal de hidróxido de sódio conforme o resultado das análises, também se manipula o caudal da água de diluição da soda cáustica. Na empresa, é tomada empiricamente a decisão de se modificar a concentração de NaOH, sustentada pelo historial e conhecimento do processo. Assim sendo, importa prever a quantidade de água de diluição que se consome no processo através de uma correlação.

Na Figura 8, é possível verificar que este consumo possui um comportamento similar ao da soda cáustica.

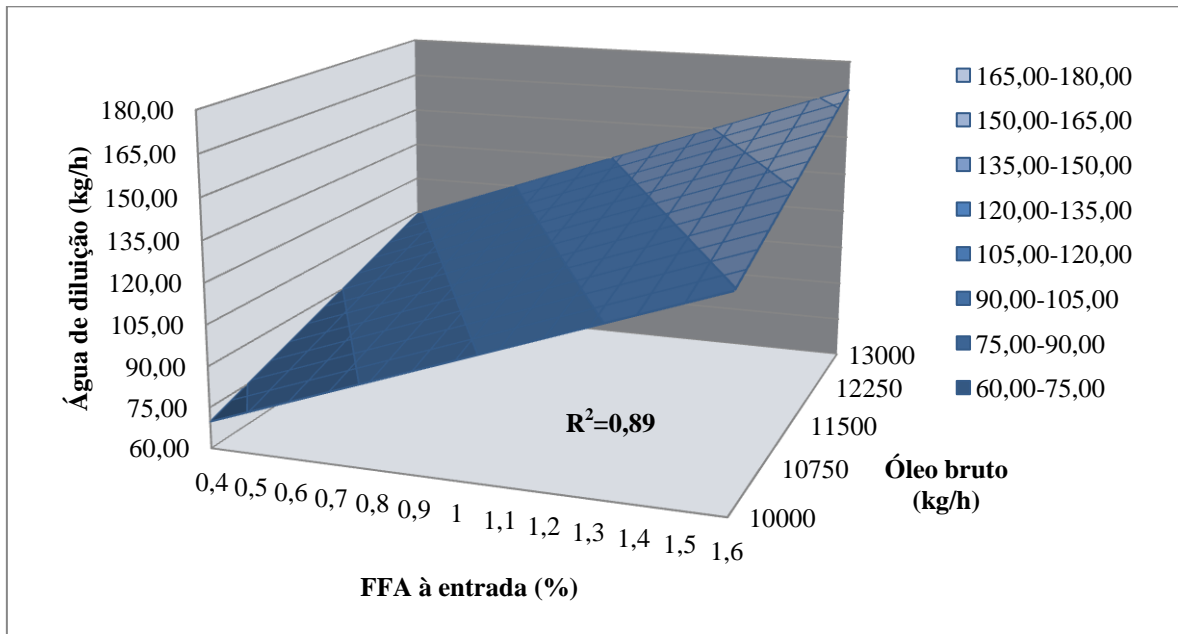


FIGURA 8 - CONSUMO DE ÁGUA DE DILUIÇÃO NA PREPARAÇÃO DE ÓLEO QUE GARANTE UM MÁXIMO DE 0,1% DE FFA À SAÍDA

O plano ilustrado na Figura 8 apresenta um coeficiente de correlação de 89% e traduz a seguinte Equação 2:

$$\text{Água de diluição} \left(\frac{kg}{h} \right) = -65,917 + 0,0114 * \text{Óleo Bruto} \left(\frac{kg}{h} \right) + 54,004 * FFA (\%) \quad (\text{Eq.2})$$

Na Tabela 5, é possível verificar que aumentando a ordem do modelo usado, não se melhora significativamente a capacidade de previsão de dados.

TABELA 5 - ANÁLISE À REGRESSÃO LINEAR OBTIDA PARA O CONSUMO DE ÁGUA DE DILUIÇÃO

	1ª Ordem	2ª Ordem	2ª Ordem + interação x_1x_2
R^2	0,89	0,90	0,90
PRESS	4631,91	4304,97	4282,31

A Equação 2 fornece boas estimativas para o consumo da corrente em causa, como se pode verificar na Figura 9 com representação dos pontos previstos em função dos pontos reais.

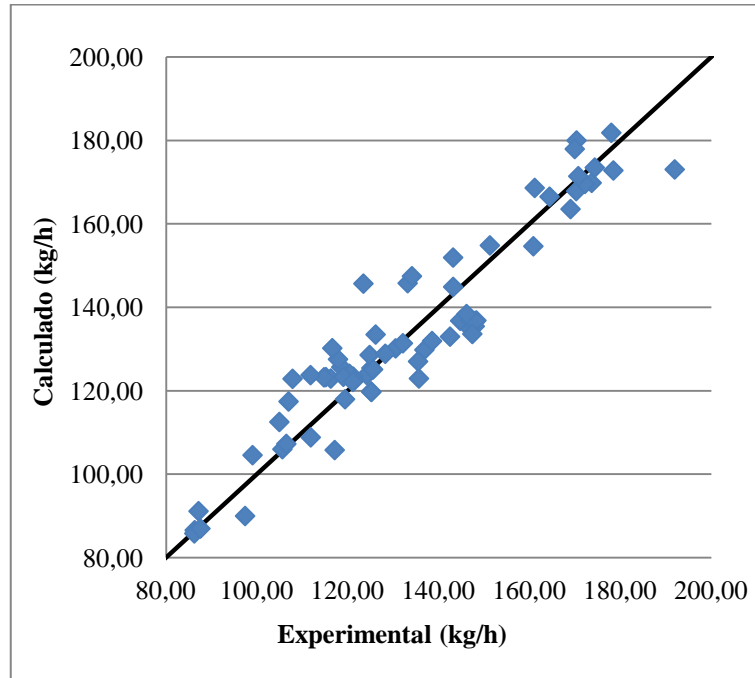


FIGURA 9 - ÁGUA DE DILUIÇÃO – REPRESENTAÇÃO DOS PONTOS PREVISTOS E DOS PONTOS REAIS

No caso da produção de sabões, este pode ser representado por uma superfície quádrlica de segunda ordem, considerando as interações entre as variáveis independentes, com um coeficiente de correlação de 77%. Na Figura 10, podemos verificar que essa superfície mostra que a produção de sabões aumenta com o caudal de óleo em processamento, mas que o FFA é o fator que mais contribui para esse aumento.

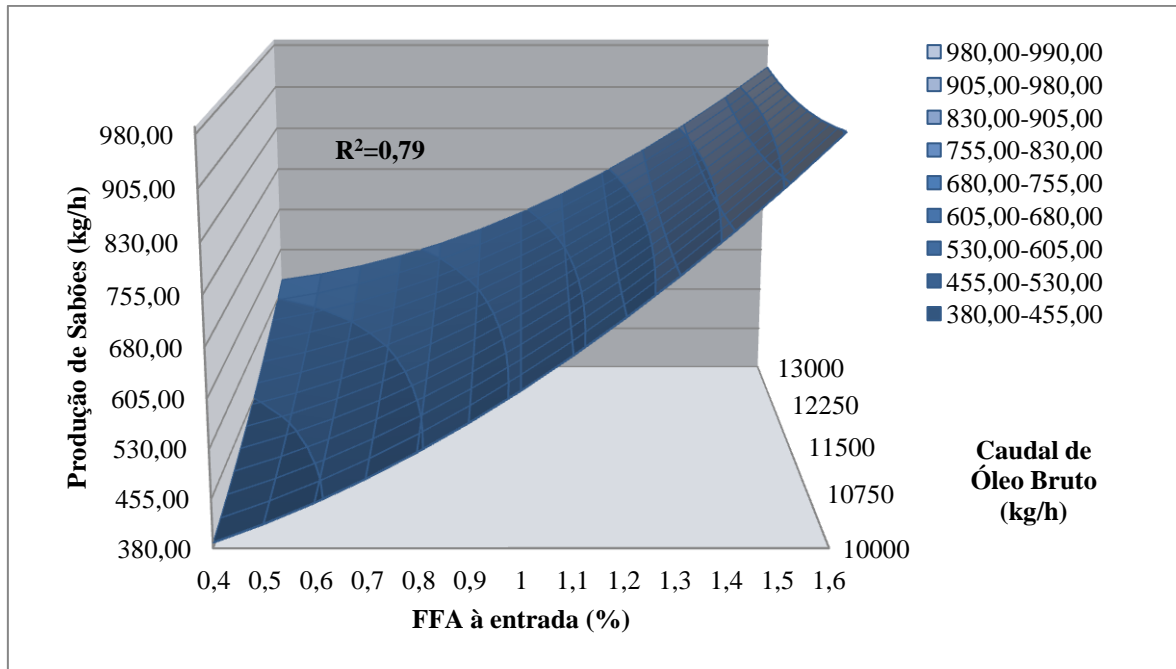


FIGURA 10 - PRODUÇÃO DE SABÕES COMO FUNÇÃO DO FFA À ENTRADA E O CAUDAL DE ÓLEO BRUTO

O caudal de sabões produzidos no processo apresenta uma ligeira concavidade relativamente ao caudal de óleo bruto. Como pode ser observado, para o mesmo teor de FFA a produção de sabões diminui para menores caudais de óleo, mas para caudais mais baixos de óleo, esse valor volta a aumentar ligeiramente. Este comportamento pode dever-se ao facto de, para caudais mais baixos o tempo de residência ser superior, levando a um aumento da saponificação do óleo, diminuindo o rendimento do processo. A superfície representada na Figura 10 é de segunda ordem e considera as interações entre o óleo e os FFA, como se regista na Equação 3:

$$Sa = 535,482 - 0,097 * OC + 670,928 * FFA + 7,499 * 10^{-6} * OC^2 + 192,999 * FFA^2 + 0,056 * (OC * FFA) \quad (\text{Eq.3})$$

Onde Sa é o caudal de sabões (kg/h), OC é o caudal de Óleo bruto (kg/h) e FFA é o teor de FFA no óleo bruto (%).

TABELA 6 - ANÁLISE À REGRESSÃO LINEAR OBTIDA PARA A PRODUÇÃO DE SABÕES

	1ª Ordem	2ª Ordem	2ª Ordem + interação x_1x_2
R^2	0,77	0,78	0,79
PRESS	783856,64	747132,66	713851,66

A Tabela 6 mostra que a adição de mais termos à regressão linear, aumenta ligeiramente o coeficiente de correlação. Neste caso, como o coeficiente de correlação não foi muito elevado, considerou-se os termos de segunda ordem e as interações entre as variáveis independentes, para se obter a melhor previsão possível.

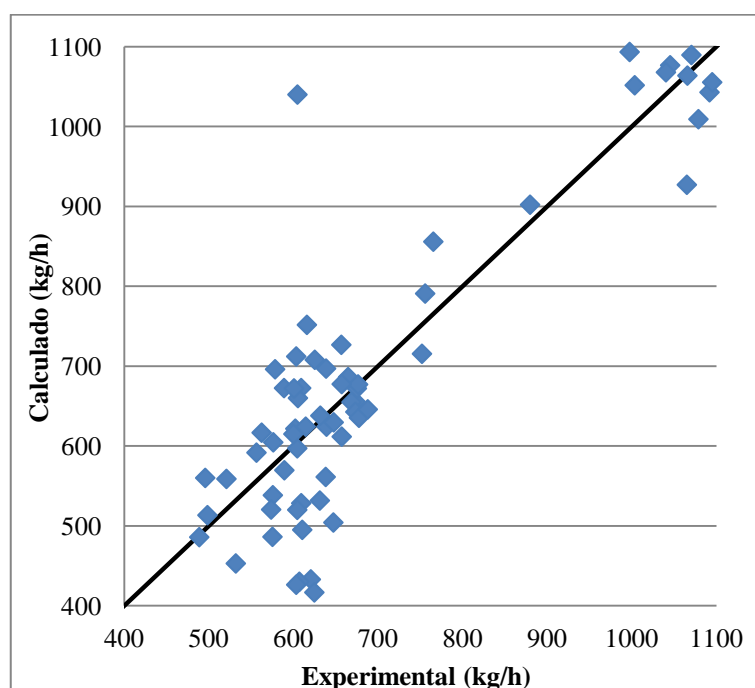


FIGURA 11 - PRODUÇÃO DE SABÕES – REPRESENTAÇÃO DOS PONTOS PREVISTOS E DOS PONTOS REAIS

A representação gráfica na Figura 11 dos pontos previstos pela Equação 3 e os pontos reais registados no histórico, indicam que se consegue prever a tendência qualitativa da produção de sabões devendo, no entanto, ser usada com algumas reservas. A imprecisão encontrada pode dever-se ao facto deste caudal ser determinado pela diferença de nível do tanque recetor de um dia para outro, descontando as descargas para camiões cisternas. A esta fonte de erro acrescenta-se a ocorrência de desequilíbrios na centrifugadora que proporcionam diferentes rendimentos na separação da matéria saponificada. Como se observa na secção seguinte, o teor de sabões à saída da primeira centrifugadora, não se correlaciona com o caudal de óleo bruto nem com o teor de FFA à entrada, traduzindo-se num parâmetro da eficiência da separação.

A produção de óleo neutro pode ser representada pelo plano da Figura 12, onde as variáveis correlacionadas são o caudal de óleo bruto à entrada, o teor de FFA à entrada e a produção de óleo neutro.

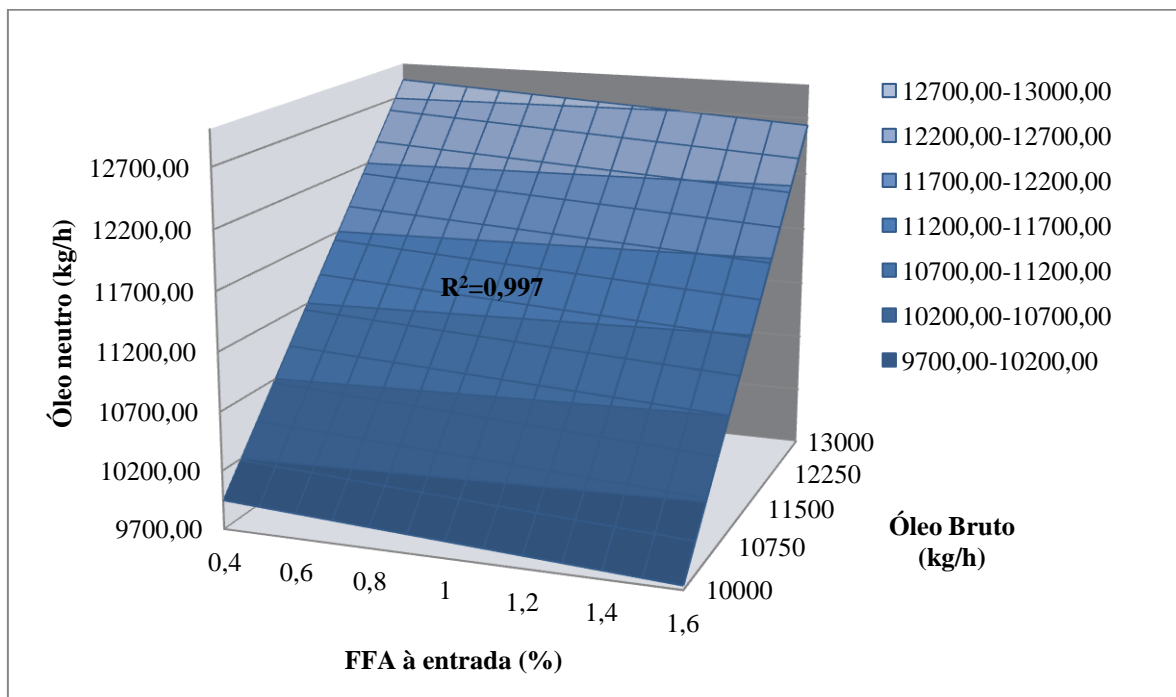


FIGURA 12 - PRODUÇÃO DE ÓLEO NEUTRO EM FUNÇÃO DO ÓLEO À ENTRADA E SEU TEOR DE FFA

A análise da Figura 12 mostra que as variáveis em causa são bem correlacionadas pela equação dum plano com um coeficiente de correlação de 99,7%, que pode ser escrito da seguinte forma:

$$\text{Óleo neutro} \left(\frac{kg}{h} \right) = 355,526 + 0,966 * \text{Óleo Bruto} \left(\frac{kg}{h} \right) - 176,304 * FFA (\%) \quad \textbf{(Eq.4)}$$

A Tabela 7 mostra que a adição de mais termos à equação de regressão linear, não constitui uma melhoria significativa do modelo.

TABELA 7 – ANÁLISE À REGRESSÃO LINEAR OBTIDA PARA A PRODUÇÃO DE ÓLEO NEUTRO

	1ª Ordem	2ª Ordem	2ª Ordem + interação x_1x_2
R^2	0,997	0,998	0,998
PRESS	461574,24	160442,03	160434,97

A previsão do caudal de óleo neutro à saída do processo é bastante satisfatória como se pode observar na Figura 13. A representação dos pontos previstos pelo modelo em função dos pontos reais, mostra um comportamento característico de uma reta $y = x$.

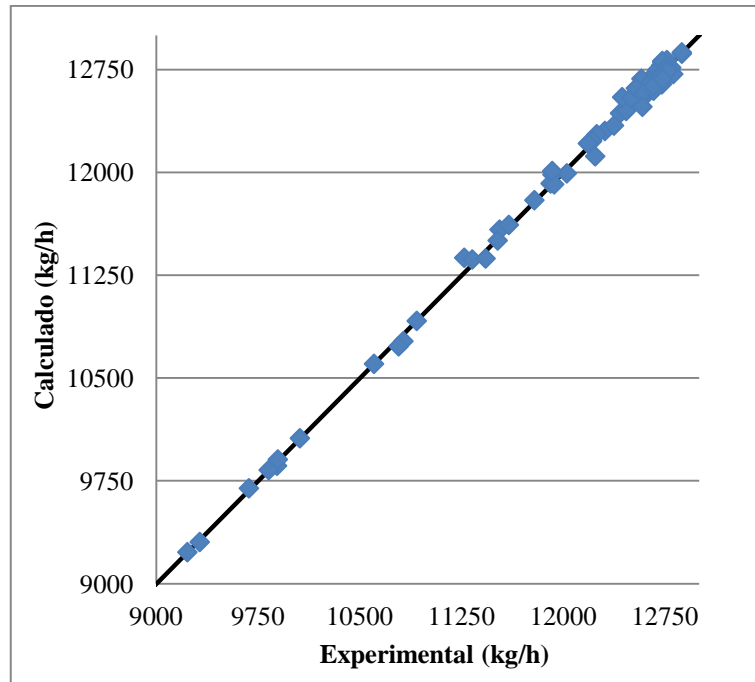


FIGURA 13 - PRODUÇÃO DE ÓLEO NEUTRO - REPRESENTAÇÃO DOS PONTOS PREVISTOS E DOS PONTOS REAIS

As equações definidas e ilustradas neste capítulo permitem prever consumos e produtos do processo de preparação do óleo bruto, a partir de parâmetros de entrada previamente conhecidos. Este trabalho possibilita à empresa estimar custos de produção e gerir de forma mais rigorosa as cargas e descargas de bens e a sua armazenagem, a partir de dados do próprio processo. No ato de compra de óleo bruto, a empresa pode estimar custos de operação e decidir que óleo deve adquirir, analisando o seu preço face ao seu teor de FFA inicial.

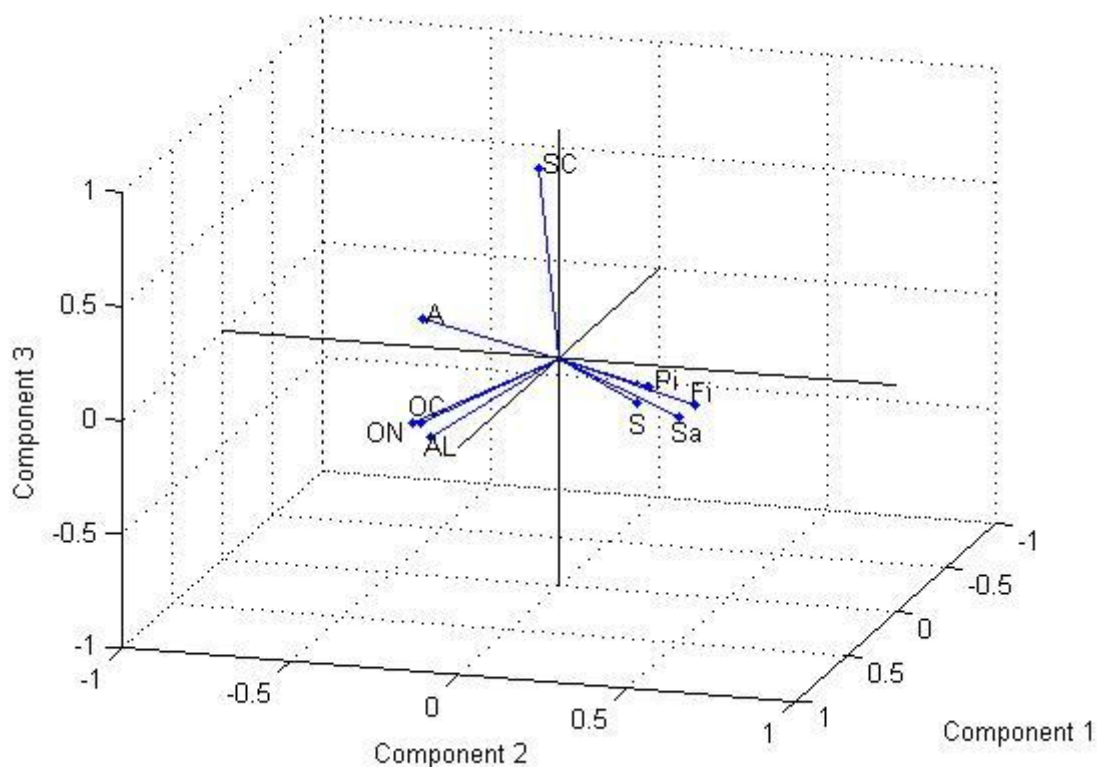
4.3. Estudo do Processo de Preparação do Óleo Recorrendo a Análise de Componentes Principais

Uma análise aos componentes principais (PCA) efetuada a este processo, procura encontrar componentes principais que expliquem a maior parte da variabilidade do processo [34]. O grande objetivo desta metodologia é a redução da dimensão espacial da base de dados. Assim sendo, permite visualizar a nuvem de pontos por projeção da mesma em eixos que permitem explicar a variabilidade dos dados, como se encontra explicado em maior detalhe no Apêndice B. Como se pode observar na Tabela 8, os componentes principais (PC) encontram-se ordenados por ordem decrescente de valor próprio e mostram que os três primeiros explicam 86,3% da variabilidade encontrada. A análise em causa foi efetuada recorrendo às ferramentas estatísticas existentes no MATLABTM 7.5.0, estando essa metodologia indicada em Apêndices B e C.

TABELA 8 - CARACTERÍSTICAS DOS PRINCIPAIS COMPONENTES DA PREPARAÇÃO DO ÓLEO

PC	Valor Próprio	Variabilidade acumulada (%)
1	3,652	40,579
2	3,159	75,683
3	0,956	86,308
4	0,506	91,935
5	0,429	96,696
6	0,153	98,391
7	0,132	99,863
8	0,011	99,988
9	0,001	100,000

Na análise PCA do processo, selecionou-se os três primeiros componentes principais, por estes explicarem mais de 80% da variabilidade acumulada, acrescentando ainda a possibilidade de se representar graficamente os resultados. A Figura 14 mostra a representação do *biplot* da correlação das variáveis para os componentes referidos.



Legenda	
ON	Caudal de óleo neutro
OC	Caudal de óleo bruto
AL	Caudal de água de lavagem
A	Caudal de ácido fosfórico
S	Caudal de soda cáustica
Sa	Caudal de sabões
Fi	Teor de FFA no óleo bruto
Pi	Teor de fósforo no óleo bruto
Sc	Teor de sabões à saída da centrífuga

FIGURA 14 – BIPLLOT DA ANÁLISE PCA AO PROCESSO DE PREPARAÇÃO DO ÓLEO BRUTO OBTIDO

A Figura 14 mostra uma forte correlação positiva entre os caudais de óleo neutro (ON), bruto (OC) e de água de lavagem (AL) e, também, entre os caudais de soda (S) e sabões e os teores de FFA (Fi) e fósforo à entrada (Pi). No primeiro caso, o caudal de óleo neutro é resultado do caudal de óleo bruto que entra no processo e este último, determina diretamente o caudal de água de lavagem. No segundo caso, os caudais de soda e de sabões correlacionam-se entre si e com o teor de FFA à entrada, já que são estas as variáveis que controlam o FFA do óleo. O teor de fósforo e de FFA à entrada do processo, também se correlacionam positivamente, remetendo para o facto de estes traduzirem a qualidade ou tipo de óleo processado. O caudal de ácido fosfórico (A) apresenta uma

ligeira correlação com os caudais de óleo neutro, bruto e o caudal de água de lavagem, não mostrando uma relação com o fósforo à entrada. Este facto sugere que como as análises do teor de fósforo (P_i) são normalmente semanais, é o caudal de processamento que melhor define o caudal de fósforo e nem tanto o ajuste a que este é sujeito semanalmente. Assim sendo, será importante a para empresa estudar melhor este controlo de modo a garantir uma dosagem eficiente de ácido. O teor de sabões à saída da segunda centrifugadora (Sc), não revela qualquer tipo de correlação com as outras variáveis, sugerindo que este parâmetro é dependente essencialmente da eficiência da centrifugadora. Este parâmetro pode explicar o baixo coeficiente de correlação obtido na Equação 3 (ver página 22). No entanto, é um resultado do sistema que não pode ser conhecido à priori, não se podendo adicionar à correlação para fins de previsão do caudal de sabões.

A análise PCA efetuada permitiu conhecer em termos qualitativos de dependência, os principais parâmetros processuais do processo e verificar a correlação das variáveis estudadas no ponto 4.2 deste trabalho. Este estudo permitiu ainda, identificar um possível mau doseamento de ácido fosfórico que deve ser revisto pela empresa.

No Apêndice D, apresenta-se um estudo sobre a aplicação da técnica de regressão de componentes principais (PCR), realizado no seguimento da análise PCA efetuada. Este estudo adicional, examinou modelos para a estimativa de parâmetros processuais que permitissem extrair uma ideia do desempenho do processo e constituem um estudo das suas variáveis.

5. Elaboração do Modelo Computorizado do Processo de Transesterificação

Na análise do processo de transesterificação, recorreu-se ao simulador de processos químicos Aspen PlusTM 2006.5 e a dados cinéticos citados por Bambase e Leevijit [4, 25]. No caso da cinética de Bambase, optou-se pela cinética que os autores determinaram para 1% de catalisador face à massa de óleo. A partir destes, desenhou-se um modelo computadorizado que nos permite estimar variáveis processuais e analisar o comportamento do sistema. Na elaboração deste modelo assumiu-se que o óleo neutro é constituído apenas por trioleína, utilizando-se as propriedades físicas existentes na base de dados do simulador. As estruturas moleculares da trioleína, dioleína e monooleína foram introduzidas no Aspen para que este estimasse parâmetros em falta pelo método de contribuição de grupos UNIFAC. Ainda relativamente ao desenho do modelo, assumiu-se que cada uma das câmaras do reator operam em regime perfeitamente agitado e que o modelo UNIFAC é o que melhor se adequa ao sistema [35, 36]. As condições base de operação da fábrica como os caudais e as temperaturas das várias unidades foram introduzidas e foram desprezados componentes minoritários ou não intervenientes na reação como água, FFA e o metilato de sódio. Como a corrente de metilato de sódio é constituída em 70% por metanol, essa fração do caudal foi criada como uma corrente existente no processo. No estudo cinético de Leevijit, este não apresenta valores para a energia de ativação. Assim sendo, considerou-se para as duas cinéticas a energia de ativação relatada por Bambase e determinou-se para os dois casos o respetivo fator pré-exponencial de Arrhenius, que se encontra na Tabela 9.

TABELA 9 – PARÂMETROS CINÉTICOS UTILIZADOS NO MODELO COMPUTORIZADO

	k_i	Fator pré-exponencial de Arrhenius $(L/mol.s)$	Ea (cal/mol)	$k_{i,60^{\circ}C} (L/mol.s)$
Bambase	k_1	6,26E+06	14040	3,86E-03
	k_2	3,07E+03	10739	2,77E-04
	k_3	2,52E+08	16049	7,48E-03
	k_4	2,36E+06	13907	1,78E-03
	k_5	7,42E+02	7173	1,46E-02
	k_6	1,72E+04	10997	1,05E-03
Leevijit	k_1	1,72E+07	14040	1,06E-02
	k_2	0,00E+00	0	0
	k_3	3,99E+09	16049	1,18E-01
	k_4	1,09E+08	13907	8,19E-02
	k_5	6,65E+03	7173	1,31E-01
	k_6	3,29E+04	10997	2,01E-03

O modelo adotado para representar o sistema está esquematizado na Figura 15, e foi usado para caracterizar as correntes, no que toca ao seu caudal e à sua composição mássica. A Prio Biocombustíveis possui caudalímetro apenas nas correntes de entrada do processo, não podendo monitorizar o caudal das restantes linhas e não tem como procedimento a análise destas correntes.

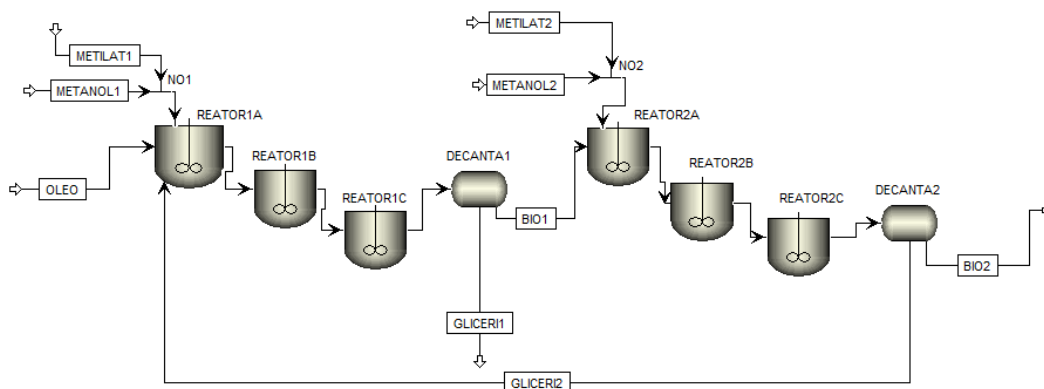


FIGURA 15 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO IMPLEMENTADO NO ASPEN PLUS™

No fluxograma apresentado podemos observar as correntes representadas na Figura 15, sendo as linhas METILAT1 e METILAT2 constituídas apenas pela fração de metanol existente nas correntes de metilato de sódio. O desenho apresenta cada reator como uma série de 3 tanques perfeitamente agitados, pelo facto de o reator real ser constituído por 3 câmaras, onde o fluido passa de uma para a outra por transbordo.

5.1. Caraterização das Correntes do Processo de Transesterificação

O laboratório da Prio Biocombustíveis realiza um amplo conjunto de análises ao óleo, glicerina e biodiesel segundo metodologias normalizadas. Assim sendo, aproveitou-se o material e a experiência existente para analisar correntes processuais cuja composição rigorosa era desconhecida. Posto isto, realizou-se análises a algumas das correntes do processo de transesterificação, com o objetivo de as caraterizar e verificar a validade do modelo apresentado no ponto anterior. As linhas processuais escolhidas encontram-se representadas na Figura 16, sendo os pontos de amostragem 1, 2, 3 e 4. Esta escolha deve-se à existência de pontos de drenagem que possibilitam a recolha da amostra e, pelo facto de serem a jusante dos decantadores, garantem a homogeneidade da colheita. Estes resultados experimentais, encontram-se registados em Apêndice F.

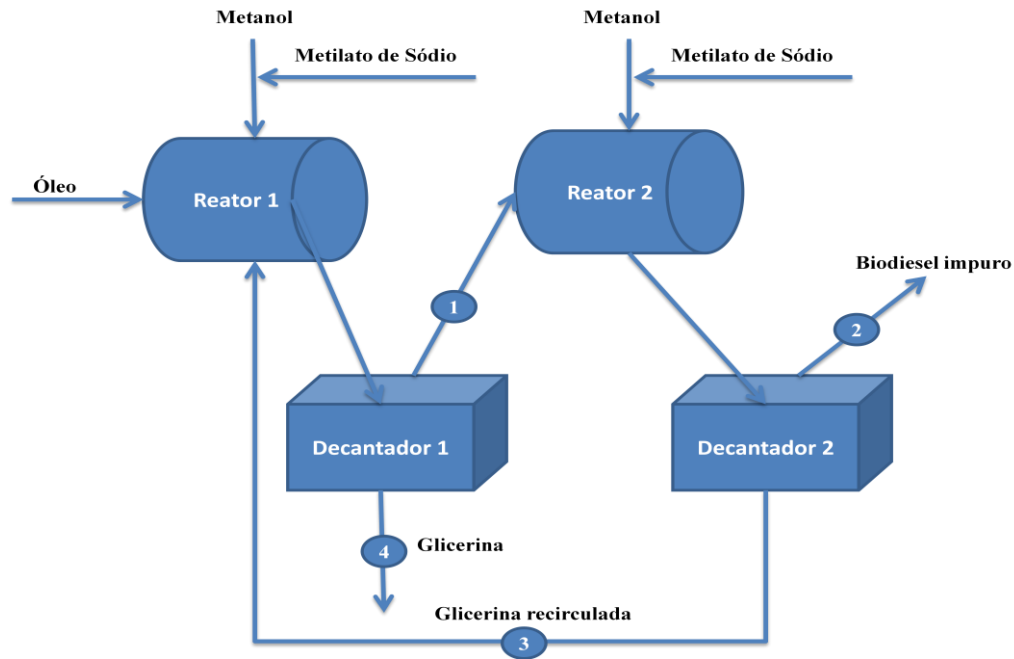


FIGURA 16 – PONTOS DE AMOSTRAGEM DAS ANÁLISES REALIZADAS

A composição das correntes foi determinada recorrendo-se às respetivas normas com a exceção do caso do metanol nas correntes de glicerina. Nas correntes ricas em metilester, o teor de biodiesel foi obtido segundo a norma EN 14103:2003 [37], o teor de glicéridos segundo a NP 14105:2011 [38] e o teor de metanol segundo a EN 14110:2003 [39]. Nas correntes ricas em glicerol o mesmo foi determinado pelo método oficial da A.O.C.S. Ea 6-51 [40] e o teor de metanol foi obtido recorrendo a um evaporador rotativo, segundo o procedimento descrito em Apêndice D. Neste último caso, a escolha do método deveu-se ao facto da quantidade de metanol ser muito elevada, não sendo possível utilizar a norma EN 14110:2003 [39].

TABELA 10 - CARATERIZAÇÃO DAS CORRENTES DO PROCESSO UTILIZADA NA VALIDAÇÃO DO MODELO COMPUTORIZADO

	Valores do Modelo Teórico com a cinética de Bambase			
	GLICERI1 (4)	BD1 (1)	GLICERI2 (3)	BD2 (2)
Trioleína	3,38E-09	0,13	4,68E-08	1,69E-04
Dioleína	7,99E-05	4,83	1,65E-03	0,19
Monooleína	1,09	5,48	1,41	0,32
Metanol	22,01	1,81	67,93	5,88
BD	0,09	87,71	2,22	93,60
Glicerol	76,81	0,03	28,44	0,01
	Valores do Modelo Teórico com a cinética de Leevijit			
	GLICERI1 (4)	BD1 (1)	GLICERI2 (3)	BD2 (2)
Trioleína	0,00E+00	0,02	0,00E+00	1,09E-07
Dioleína	5,84E-05	5,93	1,46E-03	0,09
Monooleína	0,32	1,68	0,33	0,06
Metanol	17,71	1,26	72,50	6,45
BD	0,07	91,09	3,13	93,40
Glicerol	81,90	0,02	24,03	0,01
	Valores experimentais médios			
	GLICERI1 (4)	BD1 (1)	GLICERI2 (3)	BD2 (2)
Trioleína	-	1,70	-	0,00
Dioleína	-	6,10	-	0,02
Monooleína	-	5,00	-	0,28
Metanol	15,34	1,98	52,78	-
BD	-	84,96	-	92,10
Glicerol	83,23	0,03	41,78	0,36

A análise da Tabela 10 mostra que os resultados obtidos com o modelo computadorizado adotado, não consegue prever de forma rigorosa os resultados experimentais. Nos dois casos, as correntes de glicerina apresentam uma quantidade de metanol mais elevada e na corrente BD2 o teor de glicerídeos encontra-se subestimado, excetuando a percentagem de monooleína para a cinética citada por Leevijit. No caso da linha BD1 os valores estimados apresentam um baixo teor de trioleína, indiciando que o modelo prevê uma conversão mais elevada no primeiro reator. Este resultado pode dever-se ao facto da corrente de glicerina recirculada por modelação, conter mais metanol que o valor experimental. Nesta última corrente, a cinética indicada por Leevijit volta a subestimar o teor de dioleína.

5.2. Otimização do Consumo de Metanol

Com o modelo computadorizado do processo, realizou-se estudos de sensibilidade, simulando alterações do caudal de METANOL1 e METANOL2 para as duas cinéticas estudadas.

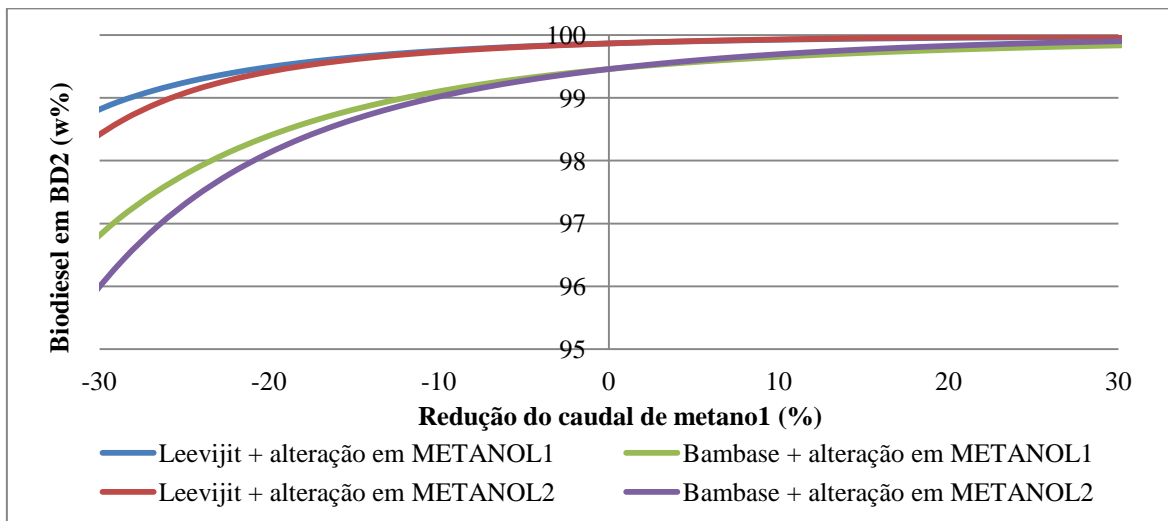


FIGURA 17 - ESTUDO DA SENSIBILIDADE DO PROCESSO A PERTURBAÇÕES NAS CORRENTES DE METANOL

Os estudos de sensibilidade revelaram que para a mesma diminuição no metanol total que entra no processo, por manipulação METANOL1 e METANOL2 (ver Figura 17), é a segunda que mais prejudica a quantidade de biodiesel em BD2. Este comportamento verifica-se para as duas cinéticas, sendo mais evidente para a citada por Bambase que prevê conversões mais baixas.

A Prio Biocombustíveis produzia no início do estágio, biodiesel com teor de glicerídeos finais abaixo do valor máximo exigido pela respetiva norma EN 14214:2003 [17]. Esta situação, indicou a possibilidade de se diminuir o consumo de metanol. Assim sendo, reduziu-se progressivamente a alimentação deste reagente ao primeiro reator e analisou-se os resultados das análises ao biodiesel final, já depois da etapa de lavagem e de secagem. A empresa monitoriza o produto final fazendo análises periódicas segundo as normas referidas na secção 5.1 desta tese, tendo o estágio contribuído para o reforço do número das mesmas para controlar a alteração realizada. Na Figura 18 encontram-se representados os resultados dessas análises ao longo da redução progressiva de metanol.

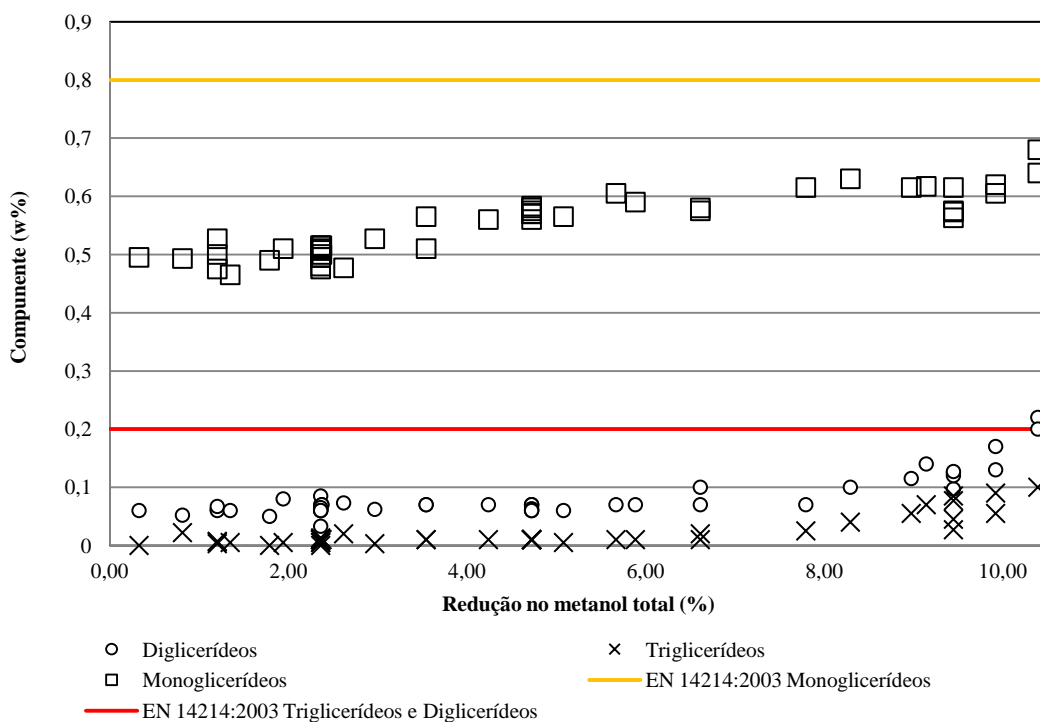


FIGURA 18 - COMPOSIÇÃO DO BIODIESEL FINAL AO LONGO DA REDUÇÃO NO METANOL TOTAL

Analisando a Figura 18 verifica-se um aumento no teor de glicerídeos à medida que se reduz a alimentação de metanol, sendo mais evidente esse comportamento para diminuições superiores a 8%. Nos resultados analíticos, pode-se notar alguma variabilidade para pontos com as mesmas condições processuais. Este facto pode ser explicado por questões de amostragem, oscilações normais do processo e por serem realizadas por operadores diferentes. Com o objetivo de minimizar estes desvios, efetuou-se a média diária dos resultados e representou-se esse valor em função da redução em vigor nesse dia. Estas diminuições foram realizadas em espaços de tempo superiores a um dia, para garantir a estabilização do sistema.

A norma especifica valores máximos para os glicerídeos, sendo de 0,8 w% para monoglicerídeos e 0,2 w% para triglicerídeos e diglicerídeos. Na Figura 18, podemos observar que a especificação que limita a redução no metanol total é o teor em diglicerídeos, por ser a primeira a exceder o limite máximo permitido. Este último ultrapassa o seu limite para uma redução de 10,39% no metanol total o que corresponde a uma diminuição em 22% no caudal de metanol alimentado ao primeiro reator. Para garantir

o cumprimento das especificações da norma EN 14214:2003 [17] com maior poupança em metanol, a Prio Biocombustíveis reduziu a alimentação deste reagente em 21% no primeiro reator, correspondendo a um total de 9,92%, tendo em conta as duas correntes de metanol.

Com o objetivo de conhecer melhor o processo e controlar a otimização do consumo de metanol, analisou-se as correntes identificadas com os números 1, 2, 3 e 4 (ver Figura 16 da página 33). Estes resultados encontram-se representados nas Figuras 19, 20, 21 e 22, permitindo conhecer melhor o processo e extrair dados para melhorar o modelo computadorizado adotado.

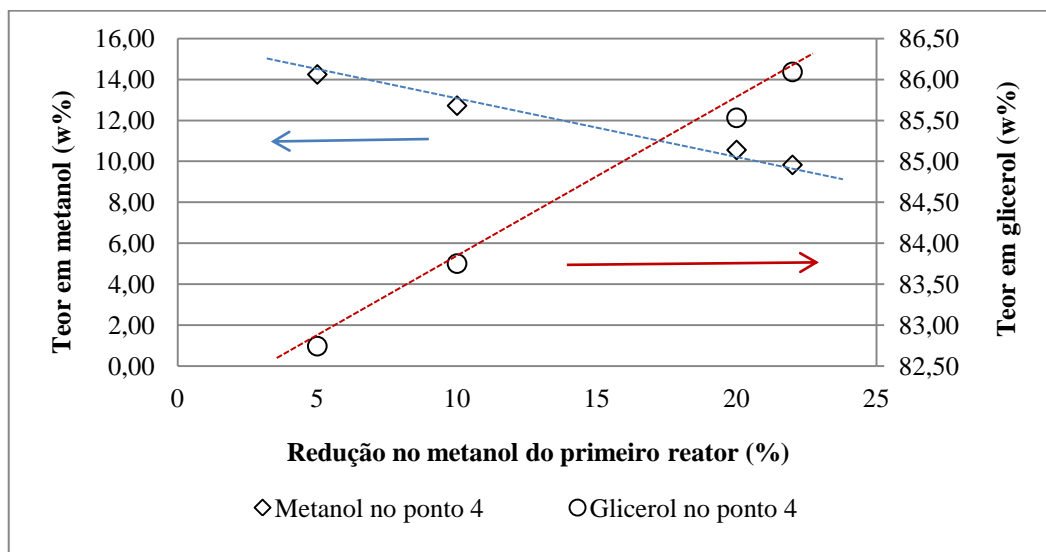


FIGURA 19 - COMPOSIÇÃO DA CORRENTE DE GLICERINA 4 AO LONGO DA REDUÇÃO DE METANOL

Na Figura 19 pode-se observar que à medida que diminui a alimentação de metanol ao primeiro reator, aumenta o teor de glicerol e diminui o teor de metanol da corrente. Este comportamento sugere que menos metanol no processo concentra o teor de glicerol nesta corrente, levando menos reagente para a coluna de recuperação de metanol.

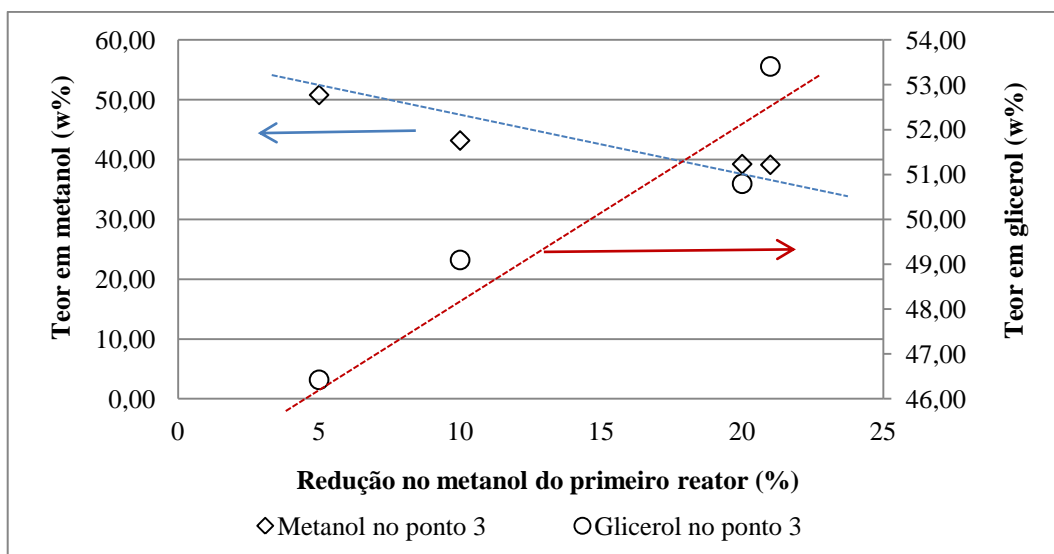


FIGURA 20 - COMPOSIÇÃO DA CORRENTE DE GLICERINA 3 AO LONGO DA REDUÇÃO DE METANOL

O comportamento observado na corrente de glicerina 3 (Figura 20) e que recircula ao primeiro reator é similar ao verificado na Figura 19. Neste ponto, para além de haver menos metanol no sistema, a chegada de uma maior quantidade de óleo ao segundo reator provoca um aumento da conversão no mesmo, aumentando o consumo de metanol. Uma diminuição da quantidade de metanol nesta corrente revela que existe menos álcool a alimentar o primeiro reator através desta corrente.

Como seria espectável, a quantidade de glicerídeos à saída dos decantadores (correntes 1 e 2 da Figura 16) aumenta com a diminuição de metanol. Esta tendência encontra-se representada nas Figuras 21 e 22, mostrando o impacto causado na extensão da reação.

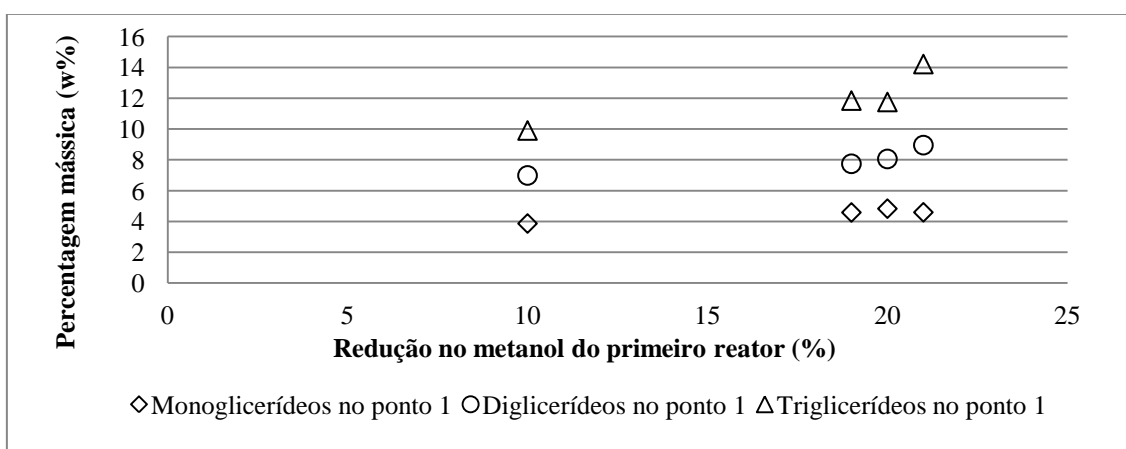


FIGURA 21 - COMPOSIÇÃO DA CORRENTE DE BIODIESEL NUMERO 1 AO LONGO DA REDUÇÃO DE METANOL

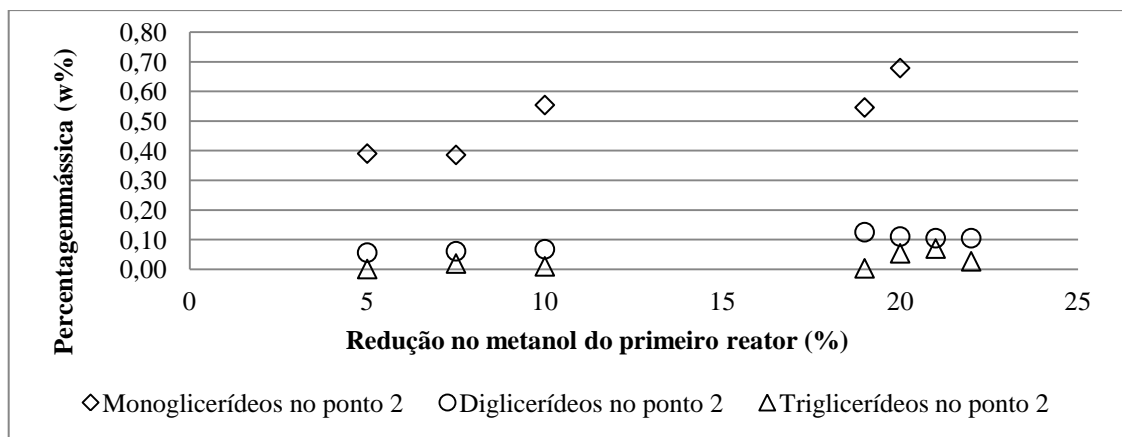


FIGURA 22 - COMPOSIÇÃO DA CORRENTE DE BIODIESEL 2 AO LONGO DA REDUÇÃO DE METANOL

Uma vez mais, é possível verificar alguma variabilidade nos resultados analíticos, sobretudo na corrente de biodiesel 2 que contém glicerídeos em concentrações muito baixas. Esta variação nos dados deve-se a problemas de amostragem, oscilações do processo e ao erro do próprio método.

A otimização no consumo de metanol efetuada e relatada neste ponto, constitui uma melhoria na competitividade da empresa ao diminuir o custo de produção de biodiesel.

5.3. Estudo e Melhoramento do Modelo Computorizado do Processo de Transesterificação

Na caracterização das correntes do processo de transesterificação verificou-se que o modelo adotado não previa de forma rigorosa a composição das correntes. Este facto levantou algumas dúvidas relativamente aos pressupostos assumidos como a não idealidade dos reatores e à simulação das etapas de equilíbrio. Neste sentido, recorreu-se ao Aspen Plus para simular e verificar a cinética de Leevijit [25], testando os mesmos pressupostos assumidos anteriormente. Assim sendo, usou-se os dados cinéticos presentes na Tabela 9 da página 31 e considerou-se que o óleo era constituído apenas por Trioleína e que a quantidade de catalisador era desprezável (pressupostos assumidos na simulação do

processo). Para isso, simulou-se um reator fechado ou descontínuo com a mesma temperatura e a mesma razão metanol-óleo do estudo em causa e obteve-se o perfil de concentrações ao longo do tempo.

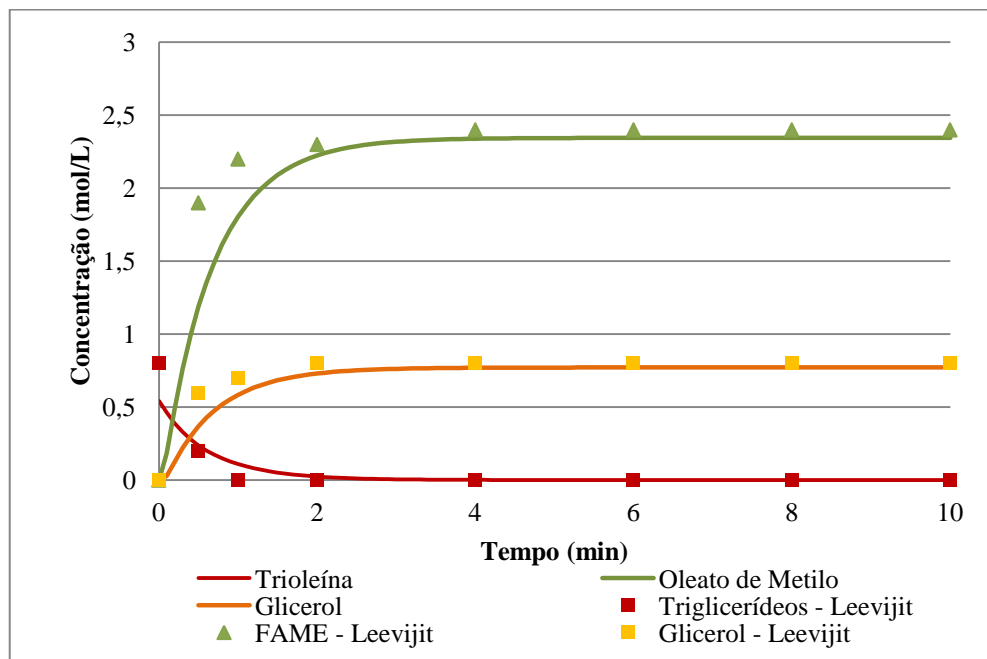


FIGURA 23 – COMPARAÇÃO ENTRE RESULTADOS SIMULADOS E OS RESULTADOS DO ESTUDO DE LEEVIJIT [25] (FAME, GLICEROL E TRIGLICERÍDEOS)

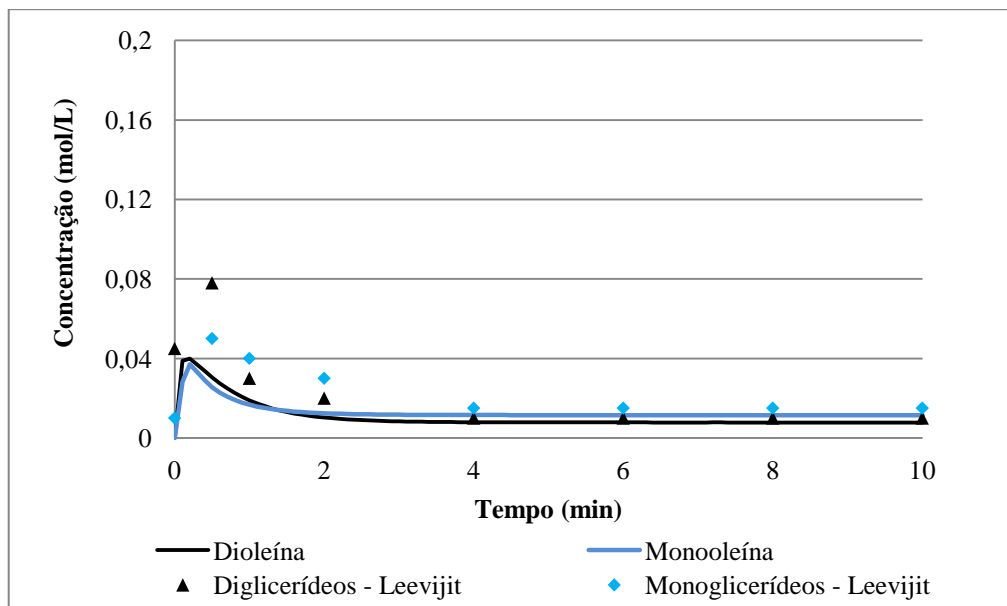


FIGURA 24 - COMPARAÇÃO ENTRE RESULTADOS SIMULADOS E OS RESULTADOS DO ESTUDO DE LEEVIJIT [25] (DIGLICERÍDEOS E MONOGLICERÍDEOS)

Nas Figuras 23 e 24, podemos observar que os dados simulados apresentam um comportamento semelhante aos resultados do estudo cinético de Leevijit. Na simulação deste reator fechado, importa salientar que as concentrações molares apresentadas na Figuras 23 e 24 são determinadas a partir da fração molar, da densidade e da massa molecular da mistura. O Aspen Plus não calcula diretamente a concentração molar e, havendo diferenças entre as propriedades físicas do óleo assumidas na simulação e as reportadas por Leevijit (ver Tabela 11), podem justificar as diferenças visualizadas na Figura 23 e 24. Assim sendo, o facto de se ter considerado que o óleo era composto apenas por trioleína, usando a base de dados do simulador, pode ter limitado a capacidade preditiva do modelo. Para além disto, Leevijit determinou que o óleo utilizado no seu estudo era inicialmente composto em 95,7% por triglicerídeos, 3,7% de diglicerídeos e 0,6% de monoglicerídeos, o que justifica as diferenças verificadas para os primeiros instantes da reação.

TABELA 11 – COMPARAÇÃO ENTRE AS MASSAS MOLECULARES ADOTADAS NO SIMULADOR E NO ESTUDO DE LEEVIJIT

Componente	Massa molecular ($\frac{g}{mol}$)				
	Triglicerídeos	Diglicerídeos	Monoglicerídeos	Metil Ester	Glicerol
Simulador	885,4	621,0	356,5	296,5	92,1
Estudo de Leevijit	849,5	597,0	344,5	284,5	92,1

Na secção 2.1 deste trabalho (página 4), comentou-se o facto de a composição dos ácidos gordos dos óleos vegetais depender da matéria-prima utilizada, das condições dos solos, e do método de extração dos óleos, explicando as diferenças encontradas na Tabela 11. O óleo processado na empresa varia ao longo do tempo e possui uma constituição em ácidos gordos variável e muitas vezes desconhecida. Assim sendo, foi mantido o pressuposto de que o óleo é constituído apenas por trioleína, considerando desprezáveis as variações na constituição do mesmo. Os dados cinéticos mostrados na Tabela 3 da página 13, são válidos para os respetivos tipos de óleos e respetivas condições processuais. O óleo processado na empresa não sendo definido e como o objetivo deste capítulo é estudar o processo de transesterificação com vista à redução do consumo de metanol, considerou-se

que a cinética de Leevijit é a que melhor traduz o processo real devido aos resultados observados na Tabela 10 da página 34.

No sentido de melhorar as previsões obtidas com o modelo computadorizado face aos resultados experimentais, considerou-se um novo desenho do processo simulado e definiu-se uma eficiência na extração líquido-líquido existente nos decantadores. Como inicialmente o teor de glicerídeos à saída do processo se apresentava demasiado elevado, considerou-se a possibilidade de haver reação nas tubagens ao longo do processo. Assim sendo, manteve-se o volume dos reatores perfeitamente agitados e equacionou-se a existência de reatores pistão hipotéticos com o comprimento das tubagens existentes no processo, onde terá lugar uma conversão adicional. Esta técnica é conhecida como modelo por “compartimentos” e confina a combinação de modelos de reatores mais simples, para no conjunto se poder representar o funcionamento de um reator real [41].

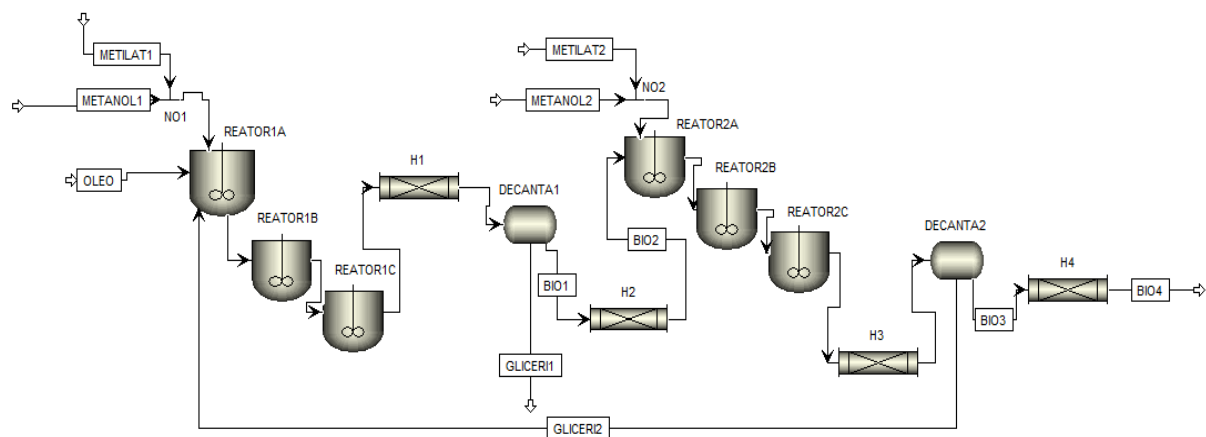


FIGURA 25 - MODELO COMPUTURIZADO DO PROCESSO DEPOIS DE AJUSTADO

A Figura 25 mostra os reatores pistão adicionados (H1, H2, H3 e H4), onde o primeiro possui 15m de comprimento e os restantes 10m, tendo todos 20cm de diâmetro, constituindo um aumento do volume reacional de 54,6 m³ para 56,0 m³. No entanto, esta alteração no desenho do modelo não resolve o facto de se prever uma quantidade de metanol na corrente GLICER12 elevada. Assim sendo, definiu-se uma eficiência 85% na separação de metanol no segundo decantador (DECANTA2). As alterações referidas anteriormente produzem os resultados apresentados na Tabela 12.

TABELA 12 - COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS E OS ESTIMADOS PELOS MODELO AJUSTADO

	Resultados previstos pelo modelo ajustado (w%)			
	GLICERI1/Nº4	BD2/Nº1	GLICERI2/Nº3	BD4/Nº2
Trioleína	0,00E+00	0,02	0,00E+00	7,76E-07
Dioléína	5,92E-05	10,19	1,07E-04	0,05
Monooleína	0,31	0,63	0,09	0,01
Metanol	13,53	0,88	56,42	6,97
Biodiesel	0,05	87,92	0,71	92,91
Glicerol	86,11	0,36	42,77	0,07
	Valores experimentais médios (w%)			
	GLICERI1/Nº4	BD1/Nº1	GLICERI2/Nº3	BD2/Nº2
Trioleína	-	1,70	-	0,00
Dioléína	-	6,10	-	0,02
Monooleína	-	5,00	-	0,28
Metanol	15,34	1,98	52,78	-
Biodiesel	-	84,96	-	92,10
Glicerol	83,23	0,03	41,78	0,36

Os ajustes efetuados melhoraram os resultados estimados no final do processo, com exceção do teor em monoglicerídeos que se encontram abaixo do valor experimental. Quando se analisa a redução de metanol que se realizou (Figura 26), podemos verificar que o modelo atual consegue prever com alguma fiabilidade o aumento de diglicerídeos e triglicerídeos. No que diz respeito aos monoglicerídeos, estes são estimados sempre abaixo do real. Sendo o teor de diglicerídeos o fator que limitou a otimização de metanol, o modelo adotado consegue monitorizar esse aspeto.

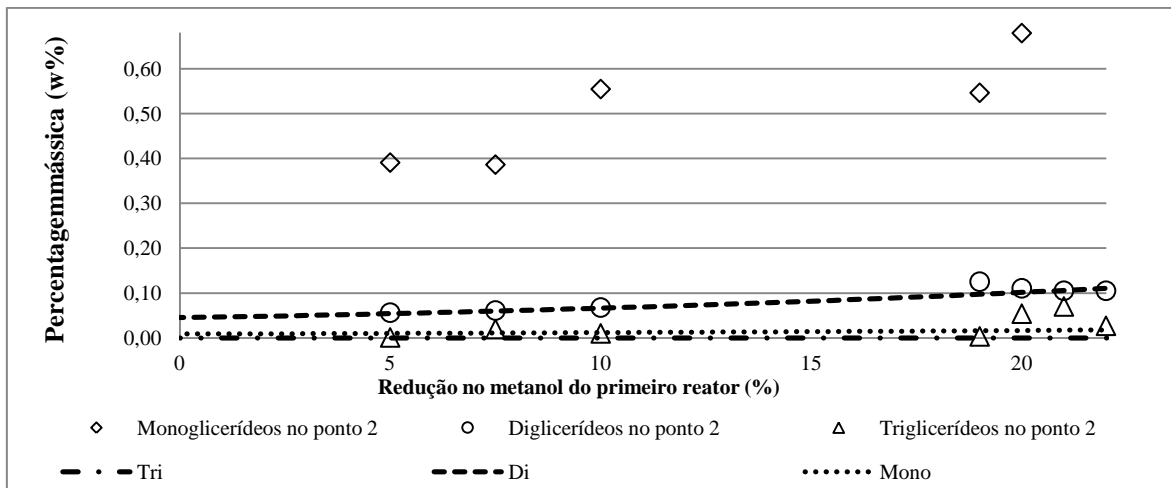


FIGURA 26 - REDUÇÃO DE METANOL - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E SIMULADOS NA CORRENTE BIO4

A outra corrente de saída do processo de transesterificação é a GLICERII e importa perceber a capacidade de previsão da composição desta linha. Como se pode verificar na Figura 27, o modelo adotado consegue reproduzir os resultados das análises efetuadas.

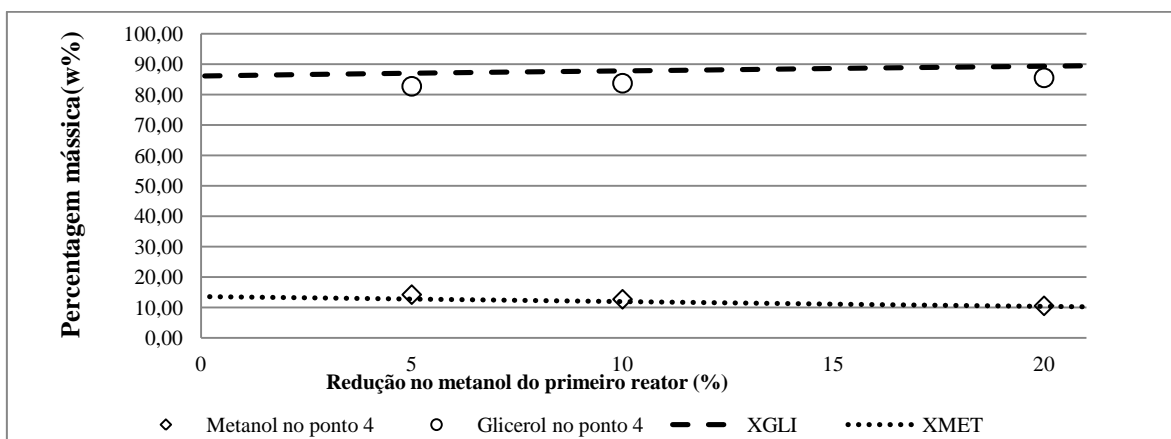


FIGURA 27 - REDUÇÃO DE METANOL - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E SIMULADOS NA CORRENTE GLICERII

O presente estudo considerou que poderia haver reação nas tubagens do processo, mantendo os pressupostos iniciais e assumindo válida a cinética relatada por Leevijit. Assim sendo, importa perceber como influenciará cada um dos reatores pistão hipotéticos adicionados à simulação.

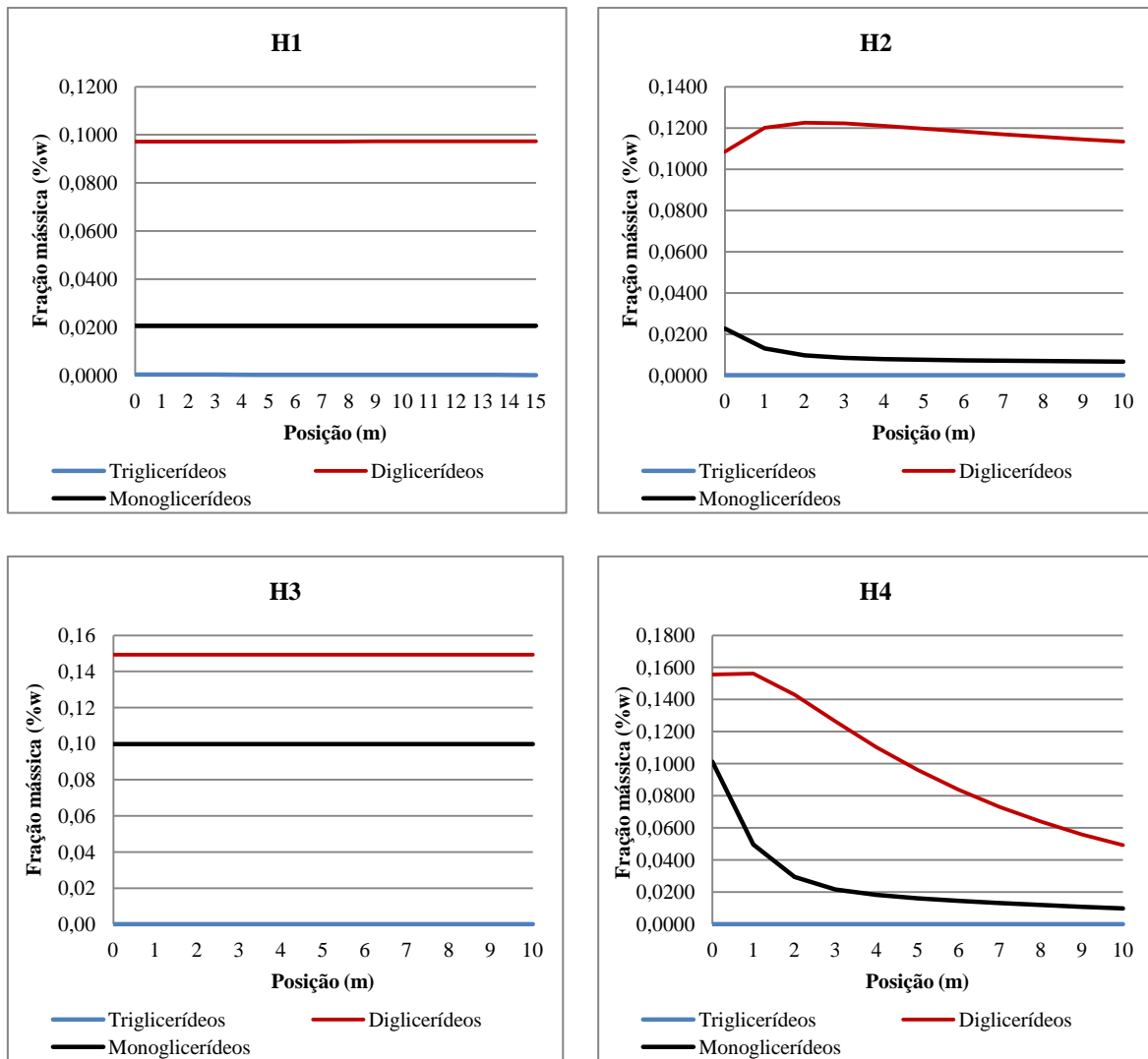


FIGURA 28 – ESTUDO DO IMPACTO DOS REATORES PISTÃO HIPOTÉTICOS

Na Figura 28, podemos verificar que nas correntes que saem dos reatores perfeitamente agitados, não existe uma variação significativa na concentração mássica de glicerídeos. No entanto, nos reatores hipotéticos a jusante dos decantadores, existe efetivamente alteração na concentração dos componentes. Assim sendo, depois da remoção de glicerina no simulador, existe condições para a reação evoluir sem a adição de mais metanol. No reator H2, podemos verificar que existe uma diminuição na concentração de monoglicerídeos e que a concentração de diglicerídeos aumenta inicialmente, começando a diminuir a partir dos 2 metros de comprimento. No caso do reator H4, a concentração de diglicerídeos e monoglicerídeos diminui ao longo do comprimento da unidade. No caso deste último, a concentração estabiliza rapidamente com 4 metros de reator pistão.

Este capítulo constitui um estudo do modelo adotado no capítulo anterior, procurando analisar as limitações do mesmo e o impacto de alguns dos pressupostos assumidos. Este trabalho possibilita compreender melhor o processo real, na medida em que desperta a atenção para a importância de alguns aspectos em futuros projetos na empresa.

6. Conclusões e Trabalho Futuro

O objetivo desta dissertação realizada em ambiente empresarial foi estudar e analisar os processos de preparação do óleo e de transesterificação da Prio Biocombustíveis, com vista à previsão de parâmetros processuais e consumos, aumentando o nível de conhecimento do processo.

Na análise do processo de preparação do óleo, criou-se um histórico do processo, registando um conjunto de parâmetros processuais. Com este histórico, desenvolveu-se um conjunto de correlações que permitem prever o consumo de soda cáustica e sua água de diluição e a produção de sabões e de óleo neutro. A partir do mesmo histórico, realizou-se uma análise aos componentes principais, tendo-se examinado a correlação entre os vários parâmetros processuais. Nesta análise constatou-se um bom controlo dos parâmetros em geral, excetuando a dosagem de ácido fosfórico que não se apresenta correlacionada com o teor de fósforo à entrada, sendo esse o parâmetro que pretende controlar.

A respeito do processo de transesterificação, procedeu-se à caracterização experimental de algumas correntes processuais, aumentando o nível de conhecimento sobre o processo. As análises efetuadas serviram para monitorizar uma redução de 21% na alimentação de metanol no primeiro reator, cumprindo as especificações do produto final, constituindo uma diminuição de 9,92% no metanol total adicionado ao processo de transesterificação. A otimização realizada permitiu perceber que o critério que limita a referida redução de metanol é o teor de diglicerídeos no produto final. Com a informação do processo obtida, desenhou-se um modelo computadorizado recorrendo ao simulador de processo químicos Aspen PlusTM, de modo a prever a constituição das correntes de saída do processo. O modelo desenvolvido permitiu estudar a sensibilidade do processo a perturbações na alimentação de metanol e estudar potenciais ajustes.

No processo de preparação do óleo bruto, sugere-se como trabalho futuro, o estudo da dosagem de ácido fosfórico no controlo do teor de fósforo no óleo neutro. No caso do processo de transesterificação, poder-se-ia melhorar o modelo estudando a constituição e composição do óleo e a possibilidade de haver reação nas tubagens do processo e a cinética que melhor traduz o sistema real. Para além disto, seria interessante estudar a não

idealidade dos reatores fazendo um estudo de rastreamento (*tracer*), procurando o desenho que melhor traduzisse o processo real e averiguar o impacto de uma poupança de vapor por diminuição da temperatura de reação, em alternativa à redução de metanol.

7. Bibliografia

- [1] - DEMIRBAS, A. - Biofuels: securing the planet's future energy needs. 1 Ed.: Springer, 2009. ISBN 9781848820104.
- [2] - DEMIRBAS, A. - Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines. 1 Ed.: Springer, 2008. ISBN 9781846289941.
- [3] - VASUDEVAN, P.; BRIGGS, M. - Biodiesel production - current state of the art and challenges. Society for Industrial Microbiology & Biotechnology. Vol. 35 (2008), p. 421 - 430.
- [4] - BAMBASE, M.; NAKAMURA, N.; TANAKA, J.; MATSUMURA, M. - Kinetics of hydroxide-catalyzed methanolysis of crude sunflower oil for the production of fuel-grade methyl esters. Journal of Chemical Technology and Biotechnology Vol. 82 (2007), p. 273 - 280.
- [5] - OLIVEIRA, E. - Síntese de biodiesel a partir da transesterificação do óleo de soja por catálise homogênea e heterogênea. Mestrado em Química: Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2012.
- [6] - PANDEY, A.; LARROCHE, C.; RICKE, S.C.; DUSSAP, C.G. [et al.] - Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes. 1 Ed.: Academic Press, 2011. ISBN 9780123850997.
- [7] - RAJAGOPAL, D.; SEXTON, S. E.; HOLST-ROLAND, D.; ZILBERMAN, D. - Challenge of biofuel: filling the tank without emptying the stomach? Environmental Research Letters. Vol. 2 (2007), p. 1 - 9.
- [8] - NELSON, D.; COX, M. - Lehninger Principles of Biochemistry. W.H. Freeman, 2004. ISBN 9780716743392. p 280 - 299
- [9] - MONSOOR, M.; PROCTOR, A. - Relative FFA formation and lipid oxidation of commercially milled unseparated, head, and broken rice. Journal of the American Oil Chemists' Society. Vol. 80 (2003), p. 1183 - 1186.
- [10] - BERCHMANS, H.; MORISHITA, K.; TAKARADA, T. - Kinetic study of hydroxide-catalyzed methanolysis of *Jatropha curcas* –waste food oil mixture for biodiesel production. Fuel. Vol. 1 (2010), p. 1 - 7.
- [11] - BAILEY, A.E.; SHAHIDI, F. - Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Edible Oil and Fat Products: Processing Technologies. John Wiley & Sons, 2005. ISBN 9780471385486. p 4
- [12] - LURGI - Biodiesel. Consult. 09-10-2011. Disponível em www.lurgi.com/website/fileadmin/user_upload/1_PDF/1_Broshures_Flyer/englisch/0301e_Biodiesel.pdf.
- [13] - MANDARINO, J.; ROESSING, A.- Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos: Documentos 171. 1 Ed.: Londrina, 2001.
- [14] - ZUFAROV, O.; STEFAN SCHMIDT, S.; SEKRETÁR, S. - Degumming of rapeseed and sunflower oils Acta Chimica Slovaca. Vol. 1 (2008), p. 321 - 328.
- [15] - VERLEYEN, T.; SOSINSKA, U.; IOANNIDOU, S.; VERHE, R. [et al.] - Influence of the Vegetable Oil Refining Process on Free and Esterified Sterols. Journal of the American Oil Chemists' Society. Vol. 79 (2002), p. 947 - 953.
- [16] - ESSID, K.; TRABELSI, M.; FRIKHA, M. - Effects of Neutralization With Lime on the Quality of Acid Olive Oil. Journal of the American Oil Chemists' Society. Vol. 83 (2006), p. 879 - 884.
- [17] - European Standard - Automotive fuels - Fatty acid methyl ester (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods: EN 14214:2008,
- [18] - RÍO, M.; - An analysis of the influence of phosphorus poisoning on the exhaust emission after-treatment systems of light-duty diesel vehicles Master of Technology (Chemistry): Nelson Mandela Metropolitan University, 2008.

- [19] - BOROS L.; BATISTA M.; VAZ R.; FIGUEIREDO, B.; FERNANDES V.; COSTA M.; KRAHENBUHL M.; MEIRELLES A.; COUTINHO J. - Crystallization Behavior of Mixtures of Fatty Acid Ethyl Esters with Ethyl Stearate. Energy & Fuels. Vol. 23 (2009), p. 4625 - 4629.
- [20] - LOPES, J. - Previsão de pontos de turvação de biodieseis. Mestrado em Engenharia Química: Universidade de Aveiro, 2007.
- [21] - MORRISON, R.; BOYD, R. - Química Orgânica. Pearson Educación, 1998. ISBN 9789684443402. p. 871, 876-877
- [22] - SIVAPRAKASIM, S.; SARAVANAN, C. - Optimization of the Transesterification Process for Biodiesel Production and Use of Biodiesel in a Compression Ignition Engine. Energy Fuels. Vol. 21 (2007), p. 2998-3003.
- [23] - DIAS, J.; ALVIM-FERRAZ, M.; ALMEIDA, M. - Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality. Fuel. Vol. 87 (2008), p. 3572 - 3578.
- [24] - NOUREDDINI, H.; ZHU, D. - Kinetics of Transesterification of Soybean Oil. Journal of the American Oil Chemists' Society. Vol. 74 (1997), p. 1457 - 1463.
- [25] - T., LEEVIJIT; W., WISUTMETHANGOON; G., PRATEEPCHAIKUL; C., TONGURAI [et al.] - A Second Order Kinetics of Palm Oil Transesterification The Joint International Conference on sustainable Energy and Environment (SEE). Vol. 1 (2004), p. 277 - 281.
- [26] - S., KARMEE; D., CHANDNA; R., RAVI; A., CHADHA - Kinetics of Base-Catalyzed Transesterification of Triglycerides from Pongamia Oil. Journal of the American Oil Chemists' Society. Vol. 83 (2006), p. 873 - 877.
- [27] - VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. - Kinetics of Brassica carinata Oil Methanolysis. Energy & Fuels. Vol. 20 (2006), p. 1722 - 1726.
- [28] - FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.; PRYDE, E. - Transesterification Kinetics of Soybean Oil. Journal of the American Oil Chemists' Society. Vol. 63 (1986), p. 1375 - 1380.
- [29] - MEHER, L.; SAGAR, D.; NAIK, S. - Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. Renewable & Sustainable Energy Reviews. Vol. 10 (2006), p. 248 - 268.
- [30] - International Organization for Standardization - Animal and vegetable fats and oils -- Determination of acid value and acidity: ISO 660:1996,
- [31] - IPQ - Instituto Português da Qualidade - Gorduras e óleos comestíveis. Determinação do teor de fósforo. Método espectrofotométrico fósforomolibdico. Processo de referência / IPQ: NP 1994:2000,
- [32] - International Organization for Standardization - Animal and vegetable fats and oils -- Determination of water content -- Karl Fischer method (pyridine free): ISO 8534,
- [33] - IPQ - Instituto Português da Qualidade - Gorduras e óleos comestíveis. Contaminantes. Determinação do sabão: NP 1644:1988,
- [34] - JOLLIFFE, I. - Principal Component Analysis. 2ª. Springer, 2002. ISBN 9780387954424.
- [35] - RIBEIRO, V. - Simulação do Processo de Purificação de Biodiesel. Mestrado em Engenharia Química: Universidade de Aveiro, 2010.
- [36] - CARLSON, E. - Don't Gamble With Physical Properties For Simulations. Chemical Engineering Progress. Vol. 92 (1996), p. 35 - 46.
- [37] - European Standard - Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Ester (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents: EN 14103:2003,
- [38] - IPQ - Instituto Português da Qualidade - Derivados de óleos e gorduras. Ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME). Determinação do teor de glicerol livre e glicerol total e de mono-, di- e triglicéridos (método de referência): NP 14105:2011,
- [39] - European Standard - Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of methanol content: EN 14110:2003,
- [40] - A.O.C.S. - Glycerol. Sodium Periodate Oxidation Method: A.O.C.S. Official Method Ea 6-51,

- [41] - LEVENSPIEL, O. - Chemical reaction engineering. Wiley, 1999. ISBN 9780471254249.
- [42] - MONTGOMERY, D.C.; PECK, E.A.; VINING, G.G. - INTRODUCTION TO LINEAR REGRESSION ANALYSIS, 3RD ED. Wiley India Pvt. Ltd., 2006. ISBN 9788126510474.
- [43] - JACKSON, J.E. - A User's Guide to Principal Components. Wiley, 1991. ISBN 9780471622673.
- [44] - JOLLIFFE, I.T. - Principal Component Analysis. Springer-Verlag, 2002. ISBN 9780387954424.

Apêndice A - Histórico Relativo à Preparação do Óleo Bruto

As tabelas de A1 a A4 elucidam os dados processuais recolhidos nos pontos referidos na Figura 5 da página 16.

TABELA A1 – EXEMPLO DO HISTÓRICO RELATIVO À PREPARAÇÃO DO ÓLEO BRUTO NÚMERO 1

Ponto	Óleo Bruto (1)			Óleo Bruto do 09F01 (2)	Ácido (3)
	Caudal (kg/h)	FFA (%)	Fósforo (%)	Caudal (kg/h)	Caudal (kg/h)
1	12531,25	0,89	1,292E-04	12577,08	9,58
2	12856,25	0,91	1,292E-04	12840,83	10,00
3	13007,50	0,91	1,292E-04	13031,67	10,00
4	9349,58	0,91	1,292E-04	9407,50	7,08
5	10771,67	0,90	8,800E-05	10781,67	8,33
6	12755,83	0,88	8,800E-05	12798,33	10,00
7	12636,67	0,84	8,800E-05	12636,67	7,50
8	12464,58	0,87	8,800E-05	12483,75	7,92
9	12871,67	0,88	8,800E-05	12889,17	7,92
10	10988,33	0,86	8,800E-05	11201,25	6,67

TABELA A2 – EXEMPLO DO HISTÓRICO RELATIVO À PREPARAÇÃO DO ÓLEO BRUTO NÚMERO 2

Ponto	Soda (4)	Água de diluição (10)	Água de lavagem (7)	Sabões (6)
	Caudal (kg/h)	Caudal (kg/h)	Caudal (kg/h)	Caudal (kg/h)
1	36,67	125,23	1244,63	432,92
2	36,67	136,89	1294,58	561,25
3	37,08	138,58	1303,54	504,17
4	26,25	97,42	927,88	486,25
5	31,25	117,15	1075,13	538,33
6	36,67	135,50	1275,17	416,67
7	32,92	124,20	1264,92	528,33
8	32,92	121,23	1248,38	495,00
9	33,33	124,84	1291,92	531,67
10	28,33	105,64	1103,88	616,67

TABELA A3 – EXEMPLO DO HISTÓRICO RELATIVO À PREPARAÇÃO DO ÓLEO BRUTO NÚMERO 3

Ponto	Óleo recirculado (9)	Óleo neutro (8)				
	Caudal (kg/h)	Caudal (kg/h)	Água (ppm)	FFA (%)	Fósforo (ppm)	Sabões (ppm)
1	45,83	12301,67	284,24	0,07	2,44	43,10
2	-15,42	12632,08	284,14	0,08	2,44	49,24
3	24,17	12818,75	283,42	0,08	2,44	49,24
4	57,92	9229,17	269,70	0,10	2,44	38,01
5	10,00	10602,92	270,01	0,08	1,81	42,62
6	42,50	12574,17	245,88	0,08	1,81	49,05
7	0,00	12430,83	230,00	0,08	1,81	46,83
8	19,17	12277,50	266,50	0,08	1,81	37,63
9	17,50	12683,33	273,32	0,08	1,81	36,83
10	212,92	10768,33	269,50	0,08	1,81	34,70

TABELA A4 – EXEMPLO DO HISTÓRICO RELATIVO À PREPARAÇÃO DO ÓLEO BRUTO NÚMERO 4

Ponto	(11)	Rendimento P9 (Eq. A1) (%)	Rendimento Centrifugação (Eq. A2) (%)	Fator de perda (Eq. A3)
	Sabões (ppm)			
1	315,75	98,17	97,81	2,05
2	346,54	98,26	98,37	1,92
3	328,26	98,55	98,37	1,59
4	396,33	98,71	98,10	1,42
5	277,89	98,43	98,34	1,74
6	295,77	98,58	98,25	1,63
7	357,31	98,37	98,37	1,94
8	296,81	98,50	98,35	1,73
9	290,20	98,54	98,40	1,66
10	277,99	98,00	96,14	2,33

A Prio Biocombustíveis já analisava este processo definindo dois tipos de rendimentos, o rendimento ao processo de preparação do óleo ou P9 e o rendimento da centrifugação, como mostra as equações A1 e A2.

$$\text{Rendimento P9 (\%)} = \frac{\text{Caudal de Óleo Bruto à entrada do tanque 09F01}}{\text{Caudal de Óleo Neutro}} \times 100 \quad (\text{EQ.A1})$$

$$\text{Rendimento da Centrifugação (\%)} = \frac{\text{Caudal de Óleo Bruto à saída do tanque 09F01}}{\text{Caudal de Óleo Neutro}} \times 100 \quad (\text{EQ.A2})$$

Para complementar esta análise, decidiu-se implementar o conceito de fator de perda relatado [11] que relaciona a perda de massa no processo com a percentagem de FFA no Óleo Bruto, como mostra a equação A3.

$$\text{Fator de perda} = \frac{\% \text{ perda na neutralização}}{\% \text{ de FFA no Óleo Bruto}} \quad (\text{EQ.A3})$$

Apendice B - Metodologias para a Análise do Processos

B.1. Regressão Linear Múltipla

A regressão linear é uma técnica para analisar e construir equações utilizadas para predizerem variáveis dependentes, a partir de variáveis independentes. Assim sendo, pode ser utilizada para determinar parâmetros processuais a partir de variáveis conhecidas. No caso da regressão linear múltipla, assume-se uma relação linear entre uma determinada variável dependente e um conjunto de várias variáveis independentes [42].

O modelo de regressão linear múltiplo convencional relaciona uma variável dependente y com um determinado conjunto de variáveis independentes x_j , onde β_j são os coeficientes de regressão parciais.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 \quad (\text{Eq.B1})$$

Na equação B1, podemos verificar que os três primeiros termos traduzem um plano, o quarto termo introduz as interações entre as duas variáveis e os dois últimos termos correspondem a um ajuste de segundo grau. Modelos mais simples acabam por ser bem representados apenas pelos termos correspondentes à primeira ordem [42].

Na prática, temos muitas vezes regressores com unidades diferentes e, por isso, o valor de cada parâmetro não pode ser visto como uma medida de contribuição para a variação da variável dependente. Assim sendo, define-se uma equação de regressão linear múltipla normalizada, subtraindo a cada ponto amostral a sua média e dividindo pelo seu desvio-padrão [42].

$$y' = \beta'_0 + \beta'_1 x'_1 + \beta'_2 x'_2 + \beta'_{12} x'_1 x'_2 + \beta'_{11} x'^2_1 + \beta'_{22} x'^2_2 \quad (\text{Eq.B2})$$

$$y' = \frac{y - \bar{y}}{s_y} \quad (\text{Eq.B3})$$

$$x'_i = \frac{x_i - \bar{x}_i}{s_{x_i}} \quad (\text{Eq.B4})$$

No caso da equação B2, os coeficientes β'_j correspondem à taxa de variação de y' normalizado, por cada variação de x' normalizado. As variáveis normalizadas permitem analisar a sua contribuição para a variação da variável dependente.

A nível matricial, podemos definir estas equações como $\mathbf{Y} = \mathbf{X}\boldsymbol{\beta}$, onde o vetor dos regressores parciais pode ser determinado fazendo $\boldsymbol{\beta} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{Y}$, encontrando a reta ou plano que melhor representa a relação entre variáveis [42].

Uma maneira de aferir a qualidade do modelo é analisando o coeficiente de correlação R^2 . Este serve como indicador de como a variância de y é explicada pela variância das variáveis independentes [42].

$$R^2 = \frac{SS_R}{SS_T} \quad (\text{Eq.B5})$$

A equação anterior pode ser vista como o quociente entre a variação da variável resposta que é explicada pelo modelo e a variação da variável independente. Podendo-se escrever de forma matricial como [42]:

$$SS_R = \hat{\beta}' X' y - \frac{(\sum_{i=1}^n y_i)^2}{n} \quad (\text{Eq.B6})$$

$$SS_T = y' y - \frac{(\sum_{i=1}^n y_i)^2}{n} \quad (\text{Eq.B7})$$

A definição de *prediction error sum of squares* (PRESS) é outra maneira de medir a capacidade do modelo em prever novos dados, procurando-se que este valor seja o menor possível [42].

$$PRESS = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (\text{Eq.B8})$$

B.2. Análise aos Componentes Principais

A análise aos componentes principais (PCA) é uma técnica muitas vezes utilizada para reduzir o número de dimensões presentes num conjunto de dados. Os dados industriais apresentam normalmente uma estrutura multivariada, correlações cruzadas entre si e muitas vezes médias em conjunto com outros valores recolhidos. A análise dos componentes principais permite extrair relações de uma série de pontos, escolhendo a forma mais representativa de dados a partir de combinações lineares ortogonais das variáveis originais. A PCA transforma os dados num novo sistema de coordenadas onde a maior variância fica ao longo de um conjunto de componentes principais [43, 44].

Os componentes principais, na análise PCA, são muitas vezes definidos a partir da matriz correlação dos dados da seguinte forma:

$$\mathbf{T} = \mathbf{L}'\mathbf{S} \quad (\text{Eq.B9})$$

Onde \mathbf{L}' é a matriz dos vetores próprios da matriz \mathbf{S} da correlação dos dados originais. A normalização dos dados originais, como se viu na equação B2, faz com que a matriz da correlação dos dados originais seja equivalente à matriz das variâncias-covariâncias dos dados normalizados [43, 44].

A metodologia passa agora por determinar os valores próprios v_i e respetivos vetores próprios λ_i da matriz correlação \mathbf{S} e ordená-los por ordem decrescente de valor próprio. Assim sendo, o primeiro componente principal será o vetor próprio com maior valor próprio e assim sucessivamente. A matriz \mathbf{S} dos dados originais pode ser escrita como [43, 44]:

$$\mathbf{S} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{L}^T \quad (\text{Eq.B10})$$

Onde \mathbf{L} é a matriz ordenada com os *loadings* nas colunas ($L_i = \lambda_i$) e \mathbf{T} é a matriz dos *scores* nas colunas ($T_i = \mathbf{S} \cdot L_i$).

A variabilidade relativa de \mathbf{S} que é explicada por cada componente principal pode ser determinada fazendo a razão entre o valor próprio de cada componente principal (PC) e o somatório dos restantes valores próprios. Este critério pode ser utilizado para escolher a

quantidade de componentes principais, diminuindo a dimensionalidade dos dados, mantendo uma boa explicação da variância dos dados. Alguns autores indicam que um conjunto de componentes principais que expliquem pelo menos 80% da variabilidade relativa dos dados é uma boa escolha [43, 44].

A regressão de componentes principais (PCR) pode ser aplicada depois de se escolher o número de componentes principais desejados, realizando uma regressão linear múltipla com a matriz dos *scores*, em vez da matriz inicial \mathbf{S} , com a variável dependente \mathbf{Y} .

$$\mathbf{Y} = \mathbf{T} \cdot \hat{\boldsymbol{\beta}} \quad (\text{Eq.B11})$$

Na Equação 11, aplicando o método dos mínimos quadrados obtemos que $\hat{\boldsymbol{\beta}} = (\mathbf{T}^T \mathbf{T})^{-1} \mathbf{T}^T \mathbf{Y}$, no entanto para procedermos à previsão de parâmetros precisamos transformar a Equação 11 numa função dos dados originais. Assim sendo, podemos reescrever essa equação da seguinte maneira [43, 44]:

$$\mathbf{Y} = \mathbf{T} \cdot \hat{\boldsymbol{\beta}} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \cdot \hat{\boldsymbol{\beta}} \quad (\text{Eq.B12})$$

A matriz $\mathbf{L}\hat{\boldsymbol{\beta}}$ é a matriz de regressão e pode ser vista como o vetor dos regressores parciais $\hat{\boldsymbol{\beta}}$ da regressão linear múltipla.

O *biplot* é um gráfico estatístico que representa as relações entre as variáveis, sendo uma ferramenta muito usada quando se aplica metodologias como a PCA para facilitar a interpretação de resultados [34]. Neste tipo de representação, utiliza-se os componentes principais mais importantes, estando limitado ao número máximo de três devido à impossibilidade de representar mais dimensões. O *biplot* permite visualizar a relação entre cada observação e a associação entre cada variável, podendo-se observar como estas se agrupam e correlacionam [34].

Apêndice C – Análise PCA e PCR Usando as Ferramentas Estatísticas do MATLAB

```
format SHORT G

Data = load('Dados_P9.m'); % Abrir os dados do processo
[n,p] = size(Data); % Memorizar a tamanho da base de dados
y=load('Fl.m'); % Abrir o vetor dos dados da variável dependente

[S,mu,sigma] = zscore(Data); % Normalizar os dados
[Y,muy,sigmay] = zscore(y); % Normalizar o vetor dos dados da variável
dependente

[PCALoadings,PCAScores,latent] = princomp(zscore(Data)); % Análise PCA
(Copyright The MathWorks, Inc.)
latent
cumsum(latent)./sum(latent) %Calcular a variabilidade acumulada

vb1s = {'OC', 'Fi', 'Pi', 'A', 'S', 'AL', 'Sa', 'ON', 'SC'}; %
Identificação das variáveis

biplot(PCALoadings(:,1:3),'varlabels',vb1s); % Biplot dos dados
(Copyright The MathWorks, Inc.)

betaPCR = regress(zscore(Y), PCAScores(:,1:3)); %PCR (Copyright The
MathWorks, Inc.)

betaPCR = PCALoadings(:,1:3)*betaPCR % Obtenção dos repressores parciais
normalizados
```

Apêndice D – Regressão dos Principais Componentes do Processo

A previsão de alguns parâmetros à saída do processo de preparação de óleo é crucial para manter um bom desempenho do mesmo e evitar a produção de óleo neutro fora da especificação. A este nível, desenvolveu-se modelos correlativos para determinar os teores de FFA e de água no óleo neutro e o fator de perda definido na equação A.3. No Apêndice A, recorrendo a regressão de componentes principais (PCR) e ao programa MATLAB, conforme o descrito em Apêndice B e C, foram determinados os parâmetros apresentados na Tabela 9.

TABELA 1 - COEFICIENTES OBTIDOS PELA PCR

	β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6	β_7	β_8	β_9
FFA à saída	1,073E-1	-7,637E-7	-9,271E-4	8,922E+1	-1,160E-3	-9,872E-5	-5,738E-6	1,048E-6	-6,891E-7	8,309E-6
Água à saída	1,235E+2	3,719E-3	6,137E+0	1,049E+5	2,102E+0	3,856E-1	2,737E-2	1,242E-2	3,598E-3	2,044E-2
Fator de perda	1,235E+2	3,719E-3	6,137E+0	1,049E+5	2,102E+0	3,856E-1	2,737E-2	1,242E-2	3,598E-3	2,044E-2

Os coeficientes apresentados na Tabela 9 são utilizados na equação genérica D1 para a obtenção do respetivo parâmetro processual.

$$y = \beta_0 + \beta_1 ON + \beta_2 FFA_i + \beta_3 P_i + \beta_4 A + \beta_5 S + \beta_6 AL + \beta_7 Sa + \beta_8 ON + \beta_9 Sc \quad \text{(Eq.D1)}$$

Onde ON é o caudal de óleo neutro (kg/h), OC é o caudal de óleo bruto (kg/h), AL é o caudal de água de lavagem (kg/h), A é o caudal de ácido fosfórico (kg/h), S é o caudal de soda cáustica (kg/h), Sa é o caudal de sabões (kg/h), Fi é o teor de FFA no óleo bruto (%),

Pi é o teor de fósforo no óleo bruto (%) e Sc é o teor de sabões à saída da segunda centrífuga (ppm).

As Figuras 29, 30 e 31 representam em conjunto a capacidade de previsão da equação D1, aplicando os parâmetros referidos na Tabela 9.

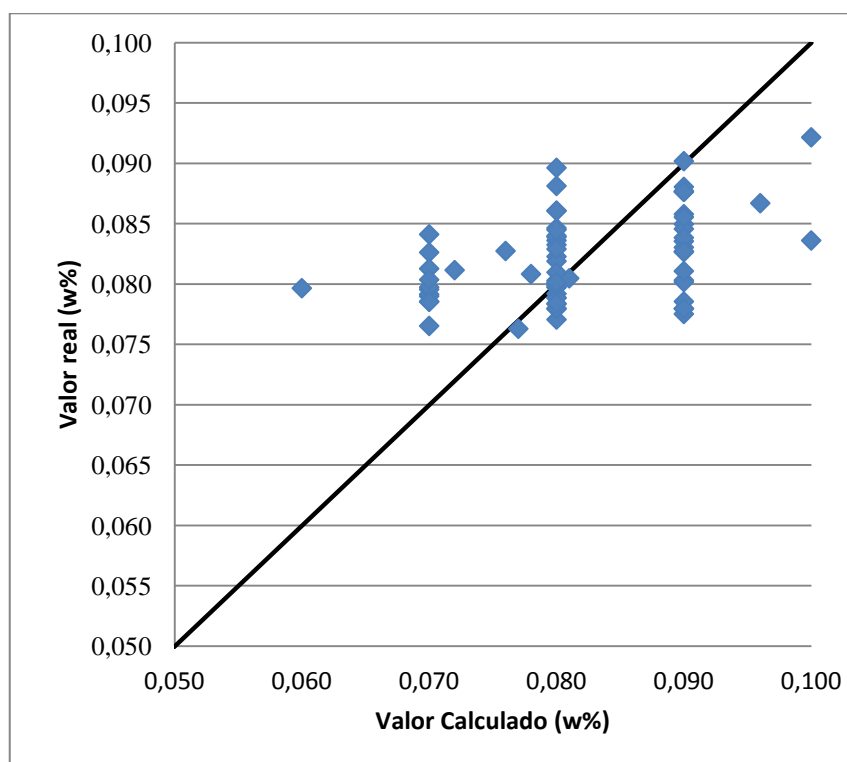


FIGURA 1 – FFA NO ÓLEO NEUTRO - REPRESENTAÇÃO DOS PONTOS PREVISTOS E DOS PONTOS REAIS

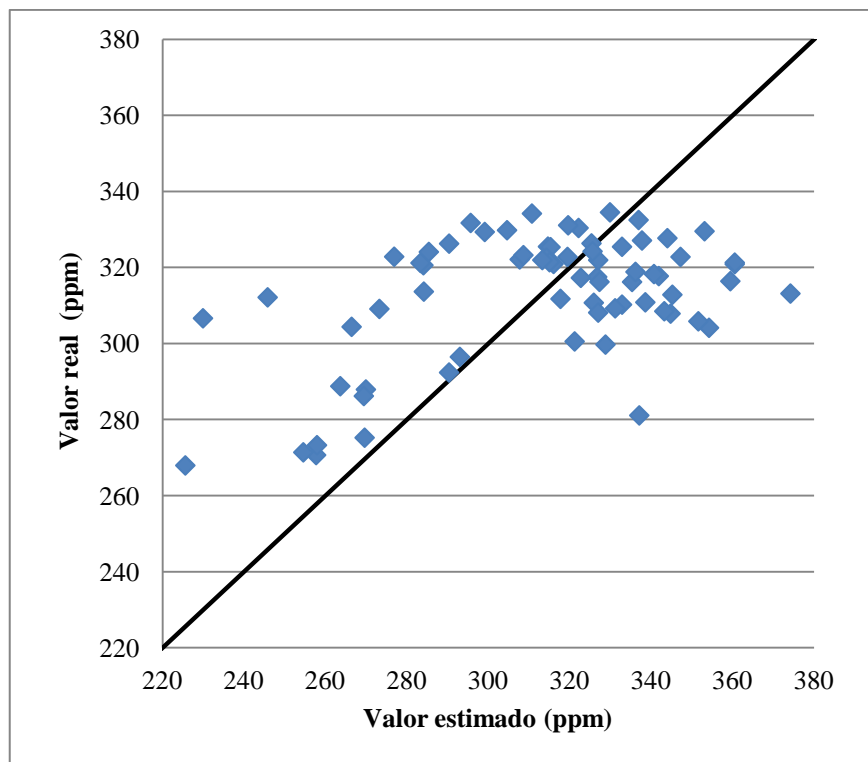


FIGURA 2 - ÁGUA NO ÓLEO NEUTRO - REPRESENTAÇÃO DOS PONTOS PREVISTOS E DOS PONTOS REAIS

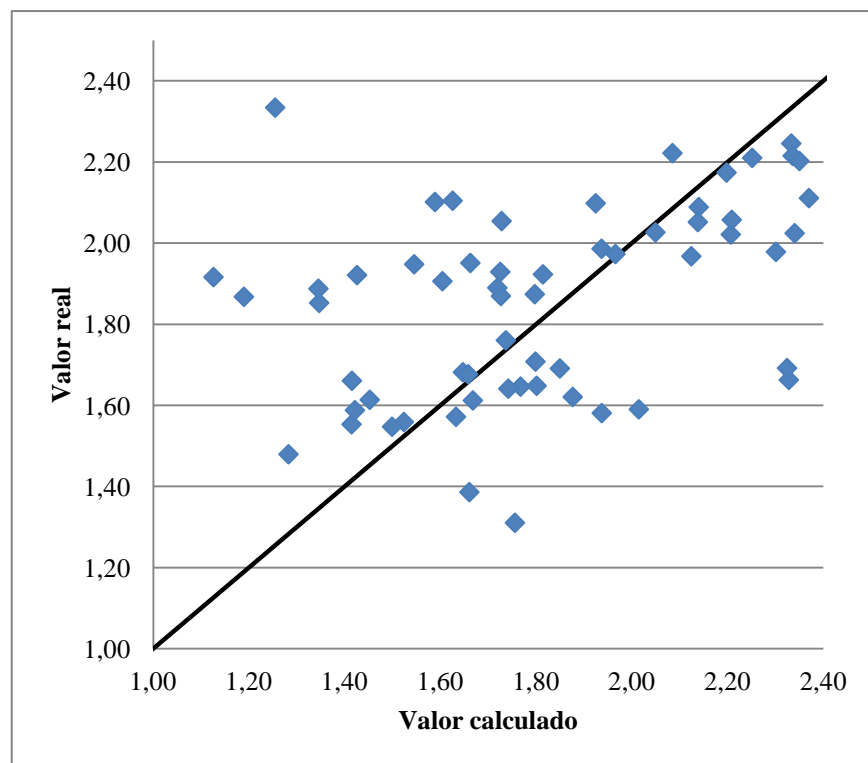


FIGURA 3 – FATOR DE PERDA - REPRESENTAÇÃO DOS PONTOS PREVISTOS E DOS PONTOS REAIS

Os modelos apresentados para a estimativa de parâmetros processuais permitem extrair uma ideia do desempenho do processo e constituem um estudo das suas variáveis.

TABELA 2 - COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO OBTIDOS PELA PCR PARA OS PARÂMETROS EM ESTUDO

Equação	Coefficiente de Correlação (R^2)
FFA no Óleo neutro	0,1515
Água no Óleo neutro	0,2766
Fator de Perda	0,2455
FFA no Óleo neutro com 5 componentes principais	0,1988

Na Tabela 10 e nas Figuras 29, 30 e 31, podemos observar coeficientes de correlação muito baixos para os três parâmetros em estudo. A complexidade do processo, a baixa variabilidade dos dados e os vários erros de medição e análise dificultam um bom ajuste do modelo. Em Apêndice A podemos verificar que sobretudo os parâmetros que pretendemos estimar apresentam uma baixa flutuabilidade por serem alvo de um controlo rigoroso na empresa. Assim sendo, um mínimo desvio à normalidade do processo é dificilmente previsto por estes modelos. Se fossem considerados 5 componentes principais não se aumentaria significativamente a correlação. Relativamente à previsão de parâmetros processuais nesta mesma corrente, aconselha-se a aplicação de métodos alternativos à regressão de componentes principais (PCR) como a regressão por mínimos quadrados parciais PLSR (*Partial Least Squares Regression*), averiguando se seria possível melhorar os resultados.

Apêndice E - Técnicas de Análise

E.1. – Determinação da quantidade de metanol nas correntes ricas em glicerina

Procedimento:

- Colocou-se o balão da amostra e o balão do resíduo numa estufa a 100°C durante 20 min;
- Deixou-se arrefecer os balões num exsicador durante mais 30 min;
- Pesou-se e registou-se a massa dos dois balões e adicionou-se cerca de 100g de amostra ao respetivo balão;
- Evaporou-se a amostra num evaporador rotativo durante 3 horas à temperatura de 70°C com vácuo;
- Colocou-se durante 30 min o balão da amostra na estufa a 100°C, seguindo-se 30 min de arrefecimento num exsicador;
- No final, pesou-se novamente os balões com a respetiva amostra e resíduo;

Tratamento dos dados:

A partir da diferença da massa inicial e a massa final determinou-se a fração mássica correspondente ao metanol.

Apêndice F – Resultados Analíticos Obtidos no Estudo da Redução de Metanol

Nas correntes BD1/Nº1 e BD2/Nº2, o teor de biodiesel foi obtido segundo a norma EN 14103:2003 [37], o teor de glicéridos segundo a NP 14105:2011 [38] e o teor de metanol segundo a EN 14110:2003 [39]. Nas correntes GLICERI1/Nº4 e GLICERI2/Nº3 o glicerol foi determinado pelo método oficial da A.O.C.S. Ea 6-51 [40] e o teor de metanol foi obtido recorrendo a um evaporador rotativo, segundo o procedimento descrito em Apêndice D. Para cada amostragem foram realizados duas tomas, encontrando representado nas Tabelas de 15 a 17 as médias desses resultados, indicando-se o número de amostragens realizadas.

TABELA 3 – RESULTADOS DA CARATERIZAÇÃO DAS CORRENTES PROCESSUAIS 1

	Valores experimentais médios (w%)			
	GLICERI1/Nº4	BD1/Nº1	GLICERI2/Nº3	BD2/Nº2
Trioleína	-	1,70	-	0,00
Dioleína	-	6,10	-	0,02
Monoleína	-	5,00	-	0,28
Metanol	15,34	1,98	52,78	-
Metilato	-	-	-	-
Biodiesel	-	84,96	-	92,10
Glicerol	83,23	0,03	38,85	0,36
Número de amostragens	1	1	1	1
Redução de 5%				
	Valores experimentais médios (w%)			
	GLICERI1/Nº4	BD1/Nº1	GLICERI2/Nº3	BD2/Nº2
Trioleína	-	-	-	0,02
Dioleína	-	-	-	0,06
Monoleína	-	-	-	0,39
Metanol	14,24	-	50,78	-
Metilato	-	-	-	-
Biodiesel	-	-	-	87,18
Glicerol	82,74	-	46,42	0,56
Número de amostragens	1	0	2	1

TABELA 4 - RESULTADOS DA CARATERIZAÇÃO DAS CORRENTES PROCESSUAIS 2

Redução de 7,5%				
Valores experimentais médios (w%)				
	GLICERI1/Nº4	BD1/Nº1	GLICERI2/Nº3	BD2/Nº2
Trioleína	-	-	-	0,01
Dioleína	-	-	-	0,06
Monoleína	-	-	-	0,39
Metanol	-	-	-	5,22
Metilato	-	-	-	-
Biodiesel	-	-	-	-
Glicerol	-	-	-	0,54
Número de amostragens	0	1	0	1
Redução de 10%				
Valores experimentais médios (w%)				
	GLICERI1/Nº4	BD1/Nº1	GLICERI2/Nº3	BD2/Nº2
Trioleína	-	9,90	-	0,00
Dioleína	-	6,98	-	0,07
Monoleína	-	3,86	-	0,55
Metanol	12,72	0,90	43,16	3,69
Metilato	-	-	-	-
Biodiesel	-	-	-	-
Glicerol	83,75	1,44	49,09	0,58
Número de amostragens	1	3	2	2
Redução de 19%				
Valores experimentais médios (w%)				
	GLICERI1/Nº4	BD1/Nº1	GLICERI2/Nº3	BD2/Nº2
Trioleína	-	11,84	-	0,05
Dioleína	-	7,73	-	0,13
Monoleína	-	4,58	-	0,55
Metanol	8,74	0,81	40,31	2,48
Metilato	-	-	-	-
Biodiesel	-	-	-	-
Glicerol	83,24	1,10	51,64	0,54
Número de amostragens	2	1	1	2

TABELA 5 - RESULTADOS DA CARATERIZAÇÃO DAS CORRENTES PROCESSUAIS 3

Redução de 20%				
Valores experimentais médios (w%)				
	GLICERI1/Nº4	BD1/Nº1	GLICERI2/Nº3	BD2/Nº2
Trioleína	-	11,75	-	0,03
Dioleína	-	8,05	-	0,11
Monoleína	-	4,82	-	0,68
Metanol	10,55	1,06	39,22	3,33
Metilato	-	-	-	-
Biodiesel	-	-	-	-
Glicerol	85,53	1,22	50,79	0,56
Número de amostragens	1	1	1	2
Redução de 22%				
Valores experimentais médios (w%)				
	GLICERI1/Nº4	BD1/Nº1	GLICERI2/Nº3	BD2/Nº2
Trioleína	-	-	-	0,07
Dioleína	-	-	-	0,11
Monoleína	-	-	-	0,38
Metanol	9,82	-	-	3,33
Metilato	-	-	-	-
Biodiesel	-	-	-	-
Glicerol	86,09	-	-	0,39
Número de amostragens	1	0	0	1
Redução de 21%				
Valores experimentais médios (w%)				
	GLICERI1/Nº4	BD1/Nº1	GLICERI2/Nº3	BD2/Nº2
Trioleína	-	14,21	-	0,07
Dioleína	-	8,95	-	0,11
Monoleína	-	4,59	-	0,38
Metanol	6,73	1,06	39,11	3,33
Metilato	-	-	-	-
Biodiesel	-	-	-	-
Glicerol	84,63	1,21	53,41	0,39
Número de amostragens	1	1	1	1